

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ

**Г.О. ТАТАРЧЕНКО,  
И.Н. ШАПОВАЛОВА, К.В. ЧЕРКАС**

**КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СТАЛЕЙ  
С ОЗОНО-КИСЛОРОДНОЙ  
ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ**

*Монография*

Северодонецк 2015

УДК 546.214  
Т23

Рекомендовано  
Вченою радою Східноукраїнського національного університету  
імені Володимира Даля (протокол №7 від 24 квітня 2015 р.)

Рецензенти:

- Галстян Г.А.* – д.х.н., професор Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, завідувач кафедри технології органічних речовин  
*Зінь І.М.* – д.т.н., зав. відділом фізико-хімічних методів протикорозійного захисту металів Фізико-механічного інституту ім. Карпенка НАН України  
*Афанасов А.М.* – д.т.н., професор, декан факультету електрифікації залізниць Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту ім. академіка В. Лазаряна

**Татарченко Г.О.**

**Т 23 Коррозия металів і сплавів з озono-кисневою деполяризацією :** монографія / Г.О.Татарченко, І.М. Шаповалова, К.В. Черкас. – Северодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2015. – 190 с., табл. 37, іл. 81, бібліогр. наймен. 174.

ISBN 978-617-11-0040-4

У монографії представлено результати комплексного дослідження впливу озону на корозійну та електрохімічну поведінку широкого кола металів, сталей та сплавів у розчинах сірчаної, соляної, оцтової кислот різних концентрацій, температур, які можуть бути використані як довідниковий матеріал. Наведені рекомендації щодо їх використання в розчинах, що озонуються та способів захисту. Монографія розрахована на науковців, аспірантів, інженерів і студентів, що обіймаються питаннями хімічного опору матеріалів та захисту від корозії в системах за участю озону, зокрема, в хімічних, нафтохімічних виробництвах, медицині, водо- та газоочисних спорудах.

**Татарченко Г.О.**

**Т 23 Коррозия металлов и сплавов с озono-кислородной деполяризацией :** монография / Г.О.Татарченко, И.Н. Шаповалова, К.В. Черкас. – Северодонецк: изд-во ВНУ им. В. Даля, 2015. – 190 с., табл. 37, ил. 81, библиогр. назв. 174.

ISBN 978-617-11-0040-4

В монографии представлены результаты комплексного исследования влияния озона на коррозионное и электрохимическое поведение широкого круга металлов, сталей и сплавов в растворах серной, соляной, уксусной кислот разных концентраций, температур, которые могут быть использованы как справочный материал. Приведены рекомендации их использования в озонируемых средах и способы защиты. Монография рассчитана для ученых, аспирантов, инженеров, студентов, которые интересуются вопросами химического сопротивления материалов и защиты их от коррозии в системах с участием озона, например, в химических, нефтехимических производствах, медицине, водо – и газоочистных сооружениях.

УДК 546.214

© Татарченко Г. О., Шаповалова И. М.,  
Черкас К. В., 2015

© Східноукраїнський національний університет  
імені Володимира Даля, 2015

ISBN 978-617-11-0040-4

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ, СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ.....	7
1.1. Коррозия металлов в присутствии окислителей .....	7
1.2. Коррозия сталей и сплавов в присутствии окислителей .....	15
1.3. Коррозия металлов, сталей и сплавов в присутствии озона.....	23
Выводы к главе 1 .....	31
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	33
2.1. Металлические материалы .....	34
2.2. Среды и условия проведения экспериментов .....	35
2.3. Методы проведения экспериментов .....	36
2.3.1. Вольт-амперометрические исследования .....	36
2.3.2. Гравиметрический метод определения скорости коррозии.....	38
2.3.3. Металлографические исследования, анализ на склонность металлов к межкристаллической коррозии .....	39
2.3.4. Метод испытания сварных соединений на стойкость против межкристаллитной коррозии .....	41
2.3.5. Исследование селективного растворения сплавов в коррозионной среде.....	42
2.3.6. Вакуумный метод определения содержания водорода в металле .....	43
2.3.7. Исследование поверхности методами электронно-растровой микроскопии и электронной оже-спектроскопии .....	44
Выводы к главе 2 .....	45
Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА НА КОРРОЗИЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ .....	46
3.1. Влияние озона на коррозию никеля.....	47
3.2. Влияние озона на коррозию хрома в кислой среде.....	67
3.3. Влияние озона на коррозию молибдена .....	79
3.4. Влияние озона на коррозию титана .....	89
3.5. Влияние озона на коррозию алюминия .....	99

4 \*\*\*\*\*

3.6. Влияние озона на коррозию железа, кобальта .....	111
Выводы к главе 3 .....	121

#### Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА

НА КОРРОЗИЮ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ.....	123
4.1. Влияние озона на коррозию стали 12Х18Н10Т в серной кислоте .....	124
4.2. Влияние озона на коррозию стали 10Х17Н13М2Т в серной кислоте.....	138
4.3. Влияние озона на коррозию стали 09Г2С в серной кислоте .....	140
4.4. Влияние озона на коррозию сплава 06ХН28МДТ в серной кислоте .....	141
4.5. Влияние озона на коррозию сплава Хастеллой – В в серной кислоте .....	149
4.6. Влияние легирующих элементов и примесей на коррозию нержавеющей сталей .....	158
Выводы к главе 4.....	161

#### Глава 5. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА

НА КОРРОЗИЮ В УКСУСНОКИСЛОЙ СРЕДЕ И ФОСФАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ .....	164
5.1. Влияние озона на коррозию стали 10Х17Н13М2Т в уксусной кислоте ..	164
5.2. Влияние озона на коррозию стали 08Х17Т в уксусной кислоте .....	166
5.3. Влияние озона на коррозию сталей Ст3 и 09Г2С в уксусной кислоте и фосфатном буферном растворе .....	169
Выводы к главе 5 .....	171

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	172
-----------------	-----

ЛИТЕРАТУРА .....	174
------------------	-----



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия успешно развивается одно из направлений органического синтеза кислородсодержащих производных – окисление озоном углеводов. Разработаны технологические процессы получения карбонильных соединений и кислот, в частности, азелаиновой, пеларгоновой, никотиновой, изоникотиновой кислот, ванилина, стероидных препаратов и других соединений. Эти технологии характеризуются высоким качеством целевых продуктов, существенным их удешевлением, уменьшением вредных жидких и газообразных выбросов и они рекомендованы для промышленного внедрения. Огромный вклад в химию озона и использования его для контролируемых, селективных синтезов кислородсодержащих производных в ряду аренов, азолов, азинов и других соединений внесли Разумовский С.Д., Якоби В.А., Тюпало Н.Ф., Галстян Г.А.

Кроме того, озон является одним из наиболее эффективных средств обеззараживания питьевой воды, широко используется для глубокой очистки сточных вод и газовых выбросов.

В связи с этим остро встает вопрос аппаратного оформления процессов органического синтеза в присутствии озона и подбора конструкционных материалов. Для изготовления оборудования необходимо применять конструкционные материалы, которые будут обеспечивать длительную и безопасную эксплуатацию оборудования в химических производствах, где используют чрезвычайно коррозионно–активные среды – это серная, соляная, азотная, уксусная кислоты. Учитывая особенности строения, химического поведения и окислительных свойств озона, можно предполагать, что он должен оказывать существенное влияние на коррозионные процессы особенно в кислых средах.

Литературных данных по вопросам коррозионного поведения металлов, сталей, сплавов в озонируемых кислых средах существует мало источников. Это связано, прежде всего, с тем, что исследования касались сред очистки пресной или охлажденных вод, где концентрации озона низки, и рабочие условия иногда не четко обозначены, во многих исследова-

ниях более существенной задачей было определить влияние озона как биоцида, чем коррозионно–активного вещества. Кроме того существуют противоречия относительно влияния озона на коррозию. Некоторые исследования показывали увеличение коррозии углеродистых сталей, латуни, никель–примесных и нержавеющей сталей в озонируемых водах, другие указывают на уменьшающее, либо нейтральное влияние. Первые исследования в области подбора конструкционных материалов были проведены около сорока лет назад Тюпало Н.Ф., Новицким В.С. и сотрудниками, в связи с разработкой методов получения никотиновых кислот. Эти работы единичны и не позволяют прогнозировать поведение конструкционных материалов в различных технологических процессах.

В связи с этим актуальной задачей является необходимость комплексного экспериментального и теоретического исследования закономерностей влияния озона на коррозионные процессы в кислых средах. В настоящей работе эти задачи решались на примерах изучения коррозионного поведения железа, титана, никеля, хрома, молибдена, алюминия, а также сталей и сплавов на их основе в озонируемых кислых средах.

## Глава 1

### ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ, СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Важность борьбы с коррозией, с сокращением металлоемкости конструкций, увеличением срока их службы, снижения риска аварий, простоев, экологической безопасности приводит к необходимости правильного подбора металлических материалов для аппаратного оформления химических, нефтехимических производств. Широкий спектр литературных данных о коррозионном поведении сталей и сплавов позволяет определить круг материалов коррозионно-стойких в агрессивных средах, используемых для синтезов кислородсодержащих соединений.

#### 1.1. Коррозия металлов в присутствии окислителей

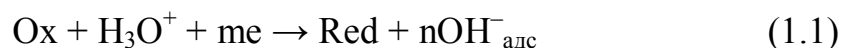
Имеющиеся в литературе сведения о механизме действия окислителей (Ох) на электрохимическое поведение металлов весьма разнообразны, а порой и противоречивы. В ранних работах [1, 2] окислитель рассматривается только как катодный деполяризатор, который сдвигает потенциал коррозии в положительную сторону, нередко способствуя пассивации металла. Поскольку окислители (Ох) являются, как правило, ингибиторами коррозии, значительная часть публикаций посвящена изучению пассивирующего действия окислителей на металлы [60÷63]. В зависимости от рН среды оксоанионы окислительного типа ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ) могут являться активаторами или ингибиторами коррозии. Активирующие свойства кислородсодержащих окислителей обусловлены не только их катодно деполяризующим действием, но и стимулированием анодной реакции ионизации металла поверхностными гидроксид-ионами, которые образуются в катодном акте восстановления окислителя. Ингибирующие эффекты, свойственные некоторым оксоанионам, приписывают

как поверхностным слоям, образуемым продуктами восстановления окислителя и растворения металла, так и накоплению избыточных  $\text{OH}^-$  – ионов на поверхности растворяющегося металла.

Трактовка влияния Ох на скорость активного растворения металлов также весьма разнообразна: непосредственное участие частиц Ох в стадии ионизации металла [3], электрокаталитический механизм действия Ох, включающий стадию окисления низковалентных ионов металла в диффузионном слое раствора [4, 5], подщелачивание приэлектродного слоя раствора в результате восстановления Ох [6], взаимодействие Ох с адсорбированным водородом, приводящее к активации поверхности металла [7].

В ряде работ, выполненных в последнее время, специфическое действие Ох связывается с влиянием промежуточных продуктов их восстановления на процесс растворения металла [2, 7, 8]. Известно, что продукты восстановления окислителей, такие, как аммиак и сульфид-ионы, могут значительно ускорять коррозионное разрушение металлов [9, 10]. Кислородсодержащие окислители в кислых растворах способны ускорять растворение Fe и других металлов без существенного сдвига их потенциалов в положительном направлении [11, 12]. Источником пассивирующего кислорода в водных, очень концентрированных сернокислых растворах могут быть недиссоциированные молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые проявляют свою окислительную способность и вызывают пассивацию металлов [13, 14].

Реакция восстановления кислородсодержащих окислителей (Ох) на корродирующем металле [15] в общем виде может быть описана уравнением:



где Red — продукт восстановления (катион, анион, оксид, гидроксид);  $m$  — число электронов, принимающих участие в катодном акте;  $n$  — количество образующихся поверхностных гидроксидных ионов. С точки зрения общей электрохимической теории коррозии, введение окислителя в кислые среды всегда приводит к увеличению скорости коррозии металлов, если только не достигаются  $E_{\text{д}}$ .

В присутствии окислителей стойкость нержавеющей сталей в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  повышается, так добавка 0,1%  $\text{HNO}_3$  в 38%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $60^\circ\text{C}$  уменьшает в 1,5 раза коррозию стали типа 18–8 [16]. Рост тока связан с облегчением ка-

тодной реакции, ток перехода в пассивное состояние зависит как от природы металла, так и от свойств окислителя и связан первоначально с образованием на поверхности металла осадков гидроксидов таких как  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др., наблюдаемых в растворах, содержащих  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$  (в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  появление поверхностных фаз на Fe не отмечается) [17].

Исследования в работе [18] показали, что введение в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  молекулярного кислорода и таких окислителей как ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ) дифференцированно не влияет на потенциал активного растворения Ni. Вместе с тем уменьшение кислотности раствора (pH 1,3 и 2,1) приводит к сдвигу анодных кривых растворения Ni (полученных «химической» поляризацией  $\text{Fe}^{3+}$ ) не в отрицательную область потенциалов, как это наблюдается на Fe, а в положительную. Это свидетельствует о том, что даже в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поверхность Ni частично окислена и образующиеся при восстановлении окислителей  $\text{OH}^-$  не могут реагировать с поверхностными атомами Ni. Отмечено [19], что разряд на Ni оксоанионов и генерация поверхностных  $\text{OH}^-$ -ионов незначительно активируют анодную реакцию ионизации металла. Исключительно прочная связь адсорбированного кислорода с поверхностью Ni, говорит о том, что торможение реакции разряда протона или ионизации металла (при восстановлении окислителей) связано с наличием поверхностного блокирующего слоя, затрудняющего перенос заряда через межфазную границу.

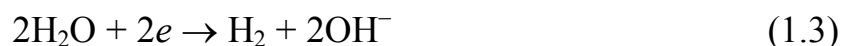
Авторы в работе [19] отметили ускорение разряда ионов гидроксония при образовании в объеме раствора недиссоциированной фазы оксокислот и, это свидетельствует о том, что при диссоциативной адсорбции их на поверхности металла разряд ионов гидроксония и оксоаниона происходит отдельно и эти элементарные акты разделены. В противном случае, т.е. при разряде только неионизированных молекул, ускорения выделения водорода не наблюдалось бы. Внешняя обкладка двойного электрического слоя на металлах в кислых растворах, содержащих оксоанионы, приобретает свойства "фильтра", пропускающего недиссоциированные молекулы кислот и регулирующего плотность тока  $\text{HO}_x$  в процессе восстановления окислителя. Вблизи критической концентрации окислителя этот "фильтр" полностью задерживает проникновение  $\text{HO}_x$  к поверхности металла. Эффективными стимуляторами разряда водорода в зоне максимального приближения к поверхности металла являются оксокислоты с минимальными

константами ионизации. К ним помимо перекиси могут быть отнесены мышьяковая, марганцовая, молибденовая, азотная, оксигалогенные, надсерные и другие оксокислоты. Все эти соединения в кислых растворах приобретают свойства стимуляторов наводороживания металлов в области концентраций ниже критической.

Относительно слабые эффекты этого рода имеют место и на Cr [20]. Авторы установили, что кислородсодержащее соединение, восстанавливающееся в кинетическом режиме, должно вызывать дополнительное растворение хрома, скорость которого может практически не зависеть от потенциала. Катодное выделение водорода является дополнительным источником OH<sup>-</sup>-групп на поверхности металла. Предлагается два пути их образования. Во-первых, разряд ионов H<sup>+</sup> может протекать через стадию электрохимической десорбции с участием молекул воды:



Экспериментально показано, что в реакции электрохимической десорбции участвуют как ионы H<sup>+</sup>, так и молекулы воды H<sub>2</sub>O и вклад реакции (1.2) в общую скорость катодного выделения водорода увеличивается с возрастанием pH раствора. Во-вторых, OH<sup>-</sup>-ионы генерируются при непосредственном восстановлении H<sub>2</sub>O:

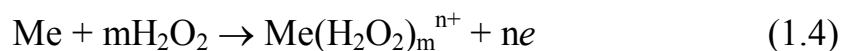


Увеличение скорости растворения Cr связано с ускоряющим действием адсорбированных на поверхности металла OH<sup>-</sup>-ионов, генерируемых при восстановлении кислородсодержащего окислителя или при катодном выделении водорода [21-23].

Если ввести в 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ионы металла с высоким перенапряжением водорода, например Sn<sup>2+</sup>, то растворение хрома тормозится, что авторы [21] связывают с блокированием части поверхности электрода осадком олова. Критический потенциал пассивации в 0,05 M растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически не меняется от введения 0,035 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ускорение выделения водорода на катодах в присутствии окислителей, например H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, наблюдается для железа цинка, меди, кадмии в растворах 0,5 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, вместе с тем на

никеле, свинце, амальгированной меди таких эффектов нет, что свидетельствует о влиянии природы самого металла.

Характеризуя влияние  $\text{H}_2\text{O}_2$  на кинетику растворения хрома авторы [3] отмечают, что окислитель по своему действию является многофункциональным. Во-первых, пероксид водорода может легко восстанавливаться по электрохимическому механизму и, следовательно, может функционировать в качестве обычного деполяризатора в процессе коррозии. Во-вторых, влияние добавки  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $E_{\text{пас}}$  хрома показывает, что этот окислитель как бы усиливает пассивирующую способность водного раствора и, следовательно, является эффективным пассиватором, т.е. молекулы пероксида водорода непосредственно участвуют в образовании пассивирующего слоя. Следовательно, восстановление окислителя протекает не только по электрохимическому механизму, но и по химическому, т.е. путем непосредственного взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  с поверхностными атомами металла. Кроме того, при потенциалах, соответствующих активному состоянию. Поверхности хрома,  $\text{H}_2\text{O}_2$  является эффективным стимулятором анодного растворения этого металла, скорость этого растворения не зависит от pH, а значит участие молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  должно быть в электрохимической стадии этого процесса по механизму комплексообразования:



Очевидно, что при потенциалах, соответствующих активному состоянию поверхности металла, реакция образования оксидов заторможена, протекают в основном реакции химического восстановления и анодного растворения. Однако, начиная с некоторого потенциала, адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  становится диссоциативной и пассивирующей. Возможно, по аналогичному механизму могут реагировать с металлами и другие окислители, например озон.

Известно [24, 25], что при введении в подкисленный раствор кислорода или кислородсодержащих окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и др.) скорость анодного растворения Fe и Cr (при постоянном потенциале) резко возрастает. Причем увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к возрастанию тока растворения Cr при постоянном потенциале до некоторого экстремального значения, после чего наблюдается снижение тока. Образование гидроксидных соединений на поверхности электрода может быть и



причиной уменьшения скорости растворения металлов при больших концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Критическую концентрацию перекиси  $C_{\text{кр}}$ , при которой поверхностный слой раствора становится щелочным, можно рассчитать в соответствии с выражением [21]:

$$C_{\text{кр}} = [\text{H}^+]_0 D_{\text{H}^+} / D_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (1.5)$$

Образующиеся  $\text{OH}^-$ -группы, взаимодействуя с поверхностными атомами металла [26, 27], облегчают в определенной области потенциалов анодное растворение металлов. Например, результаты, полученные [24] при исследовании коррозии Fe в разбавленных кислых растворах с добавками кислородсодержащих окислителей, свидетельствуют о том, что восстановление таких окислителей сопровождается генерацией поверхностных  $\text{OH}^-$ -ионов как промежуточных продуктов реакции. Это приводит к увеличению скорости анодной реакции ионизации Fe на несколько порядков и появлению способности Fe корродировать при потенциалах заметно отрицательнее его потенциалов коррозии в обычных средах. Влияние подобных окислителей на анодное растворение Fe тем слабее, чем выше концентрация анионов или  $\text{H}^+$ -ионов в растворе. В последнем случае активация анодной реакции снижается вследствие нейтрализации поверхностных  $\text{OH}^-$ -ионов.

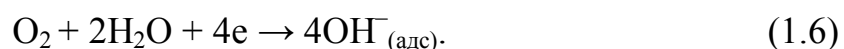
В тоже время авторы [28] сообщают, что формальный учет смещения парциальной анодной кривой с изменением pH позволяет объяснить увеличение анодного тока при постоянном потенциале без привлечения каких-либо представлений о каталитических свойствах гидроксид-ионов и влиянии последних на кинетику одной из стадий анодного процесса. Если основываться на гипотезе об обратимости железного электрода, предложено относительно просто пояснить полученные на опыте тафелевские наклоны, не привлекая многостадийные громоздкие схемы, предусматривающие участие в процессе гипотетических промежуточных гидроксосоединений железа [29].

В настоящее время не вызывает сомнений то, что в водных растворах электролитов едва ли не главная роль пассиватора принадлежит молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ . Для хрома это доказано [30, 31] путем электрохимических измерений в растворах HCl в метиловом спирте с различным содержанием воды. Действующим началом в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ , очевидно, является кислород. Со-



гласно исследованиям авторов [32, 33], в слабокислых растворах вода адсорбируется на Co и Ni в виде поверхностных комплексов с переносом заряда. Отрыв протона каким-либо акцептором превращает такой комплекс в  $\text{Me}(\text{OH})_{\text{адс}}$ , а с повышением концентрации  $\text{Me}(\text{OH})_{\text{адс}}$  скорость растворения Co до известных пределов возрастает. Акцепторами при условии переноса части заряда с адсорбированной воды на металл могут быть анионы относительно слабых кислот, уступающие как основания гидроксид-ионам, но превосходящие воду в объеме раствора. С учетом этого обстоятельства можно заключить, что кислородсодержащие окислители (как пассиваторы) могут рассматриваться по отношению к металлу в качестве доноров кислорода.

Авторы [34, 35] также отмечают, что для процесса восстановления  $\text{O}_2$  в кислых водных растворах характерен стадийный механизм восстановления  $\text{O}_2$ , при котором образуется ряд промежуточных продуктов, в частности  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ , но суммарная катодная реакция восстановления кислорода протекает по схеме:



Установлено, аномальное растворение меди в присутствии кислорода в кислых хлоридных средах [36, 37]. Показано, что растворение меди при катодной поляризации прямо пропорционально скорости восстановления растворенного кислорода, тогда как присутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$  не оказывает влияния. Следовательно, стадии восстановления кислорода, в которых принимает участие пероксид водорода, не влияют на аномальное растворение меди. Скорость саморастворения меди в присутствии пероксида водорода в хлорнокислых растворах на три порядка выше значений тока, найденной экстраполяцией катодной кривой на стационарный потенциал и определяется скоростью диффузии окислителя. Этот эффект авторы [37] связывают с каталитическим механизмом саморастворения. Обнаружено, что по истечению нескольких десятков секунд от начала процесса скорость растворения резко падает, что связывают с образованием непосредственно на поверхности меди  $\text{OH}^\bullet$  – радикалов.

В работе [38] растворение металла в присутствии окислителя описано в предположении, что реакции ионизации металла и восстановления окислителя взаимосвязаны через электроны и через общие промежуточные час-

тицы: атомы, молекулы комплексные соединения и т.д. адсорбированные на электроде. При химическом сопряжении свободная энергия может передаваться от одной электродной реакции к другой и создается возможность ионизации металла при катодной и восстановление окислителя при анодной поляризации относительно равновесного потенциала соответствующей реакции. Вклад химического сопряжения в общую скорость растворения металла определяется соотношением кинетических параметров различных стадий и зависит от потенциала электрода и концентрации участников реакций. В том случае, когда вклад химического сопряжения в общую скорость растворения металла незначителен, электродные реакции в потенциостатических условиях можно считать независимыми. Когда же вклад химического сопряжения является определяющим, электродные реакции в потенциостатических условиях сопряжены и связаны стехиометрическим соотношением. Выведены уравнения поляризационных кривых при условии малого заполнения поверхности адсорбированными частицами. При совпадении числа электронов, затрачиваемых на образование общей частицы в реакциях ионизации металла и восстановления окислителя, в кинетических уравнениях появляется слагаемое, не зависящее от потенциала электрода и соответствующее так называемому аномальному растворению металла при катодной поляризации.

Михайловский Ю.Н. и сотрудники в своих работах [24, 25, 39, 40] отметили, что коррозионно–электрохимическое поведение железа в разбавленных электролитах, особенно в присутствии кислорода, необходимо интерпретировать в понятиях современных представлений о строении двойного электрического слоя на металлах и роли  $\psi$  –потенциала в кинетике анодных реакций. Например [39], предполагается, что потенциал коррозии в 0,01н  $H_2SO_4$  немного выше потенциала нулевого заряда и положительный  $\psi$  –потенциал не влияет на катодное восстановление кислорода и взаимодействие образующихся  $OH^-$  с металлом. Однако увеличение концентрации соли способствует адсорбции анионов в слое Гельмгольца и увеличивает перенапряжение растворения реакции. При конструировании различных аппаратов и при расчетах параметров электрохимической защиты следует помнить о возможности коррозии железа в присутствии кислорода и кислородсодержащих окислителей в области потенциалов более отрицательных, чем коррозии в отсутствии окислителей.

В работе [40] экспериментально показано, что потенциал и ток коррозии железа в растворах серной кислоты, содержащей окислители ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) зависят от величины  $\nu = n/m$ , где  $n$  – количество  $\text{OH}^-$  – ионов, образующихся в элементарном акте восстановления окислителя с участием  $m$  электронов. Зависимость тока коррозии железа от безтокового потенциала в области концентраций окислителя  $C_{ox}$  ниже критической  $C_{ox\text{ }кр}$  описывается тафелевыми прямыми, угловой коэффициент которых тем меньше, чем больше величина  $\nu$ . В области  $C_{ox} \geq C_{ox\text{ }кр}$  происходит активация анодной реакции и смещение потенциала коррозии в область отрицательных значений.  $C_{ox\text{ }кр}$  является функцией  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$  и коэффициентов диффузии  $\text{H}_3\text{O}^+$  и окислителя. Образующиеся  $\text{OH}^-$ -ионы на поверхности металлов при восстановлении кислородсодержащих окислителей проявляют анодно–активирующее действие.

## 1.2. Коррозия сталей и сплавов в присутствии окислителей

Наиболее распространены сплавы Fe с Cr, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов, потенциал их изменяется скачкообразно, начиная от отрицательных значений потенциала Fe до положительных значений потенциалов Cr. Скачок потенциала сплава в разбавленной серной кислоте наступает при содержании приблизительно 12% Cr [41, 42].

Коррозионная устойчивость при постоянном содержании Cr зависит от присутствия в сплаве углерода [43]: она тем выше, чем ниже содержание углерода. Такое влияние углерода объясняется тем, что, выделяясь в виде сложных карбидов, содержащих Cr, углерод вызывает, во–первых, повышение неоднородности структуры сплава и, во–вторых, связывая Cr в карбидах, уменьшает содержание его в твердом растворе. Обоеднение твердого раствора хромом вследствие образования карбидов весьма значительно, так как в этих карбидах содержится приблизительно в десять раз больше Cr, чем углерода. Выделение карбидов влечет за собой неравномерность состава твердого раствора, так как вблизи места выпадения карбида твердый раствор обеднен хромом. Уменьшение содержания Cr настолько значительно, что эти участки становятся анодами. При нагревании состав твердого раствора выравнивается. Вследствие того, что карбиды в основ-

ном выпадают вдоль границ кристаллов, понятна склонность этих сплавов к межкристаллитной коррозии после термической обработки при некоторых режимах.

Нержавеющие свойства железохромистых сплавов связаны с образованием на их поверхности защитной окисной пленки, данные сплавы устойчивы, если эта пленка может существовать, и корродируют в тех условиях, когда целостность защитной пленки нарушается. В окислительных кислотах, в которых эти сплавы могут пассивироваться, они устойчивы [43]. Химическое сродство Cr к кислороду намного выше, чем у Fe и Ni [20, 23], то есть диссоциативная адсорбция молекулярного кислорода на Cr более вероятна, чем Fe, а кристаллографическая ориентация поверхности, вносящая определенный вклад в характер анодного поведения Cr, особенно на стадиях, предшествующих пассивации, незначительна, в сравнении с другими металлами [44].

Растворение железохромистых сплавов сопровождается избирательным переходом Fe в раствор, вследствие чего их поверхностные слои обогащаются Cr, накопление которого имеет место как в пассивирующей пленке, так и в прилегающей к ней металлической фазе. Избирательность растворения компонентов легированных сталей X18H10T, X17H5M3, 10X17H13M3T при травлении в растворах  $H_2SO_4$  сравнительно велика и на поверхности металла могут формироваться слои, обогащенные Cr и Ni [45].

Согласно параметрам фотоэлектрической поляризации на стали X18H10T роль чистого никеля в формировании пассивирующей пленки в  $H_2SO_4$  незначительна. При потенциалах активного растворения чистого Fe пленка обогащена окислами Cr, который здесь уже пассивен. По мере увеличения потенциала условия для «сохранения» оксидов железа становятся более благоприятными и их доля в составе суммарного оксидов повышается. Вблизи 1,0В пассивирующая пленка состоит почти полностью из окиси железа  $Fe_2O_3$ , что можно объяснить большей способностью его ионов мигрировать к поверхности сквозь сформированную пассивирующую пленку. Последнее согласуется с известным фактом гораздо большей плотности тока растворения пассивного Fe, нежели Cr, а также меньшей толщины пассивирующих пленок на чистом Cr, чем на Fe [46].

Электрохимическое растворение Fe и Fe–Cr сплавов с содержанием Cr менее 12–13% в кислых средах ускоряется с ростом pH раствора и содержания в нем ионов сульфата (значения порядка реакции по ионам  $H^+$  и  $SO_4^{2-}$  составляют соответственно –1 и +1). Для железо–хромовых сплавов в общем случае с повышением pH при постоянной концентрации сульфата (и при одновременном результирующем ускорении активного растворения стали)  $E_{\pi}$  понижается. Скорости же химического растворения указанных металлических материалов от концентрации указанных анионов в растворе не зависят, а с увеличением кислотности раствора увеличиваются (по первому порядку относительно ионов  $H^+$ ) [47].

Кинетика растворения Cr и сплавов с содержанием Cr выше 12% для электрохимического и химического процессов в отношении влияния pH раствора также различна: значения порядка реакции по ионам  $H^+$  составляют соответственно 0 и от 0,3 до 1,0 [48] (от концентрации сульфат-ионов скорости обоих этих процессов в данном случае не зависят) [47]. В то же время известно, что и при комнатной температуре, и при 60°C коррозия сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T и 08X21H6M2T достигает максимума при концентрации  $H_2SO_4$  40÷60% [49]. Повышение температуры до 50 и 80°C в 20%-ных растворах  $H_2SO_4$  переводит стали 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T в активное состояние [50]. Но следует отметить, что нержавеющие стали легче пассивируются в 40%  $H_2SO_4$ , чем в 70%  $H_2SO_4$ .

Известно [49], что скорость растворения аустенитно–ферритных сталей с пониженным содержанием Ni больше, чем аустенитных, в широком интервале концентраций  $H_2SO_4$ , что связано с более высокой скоростью растворения феррита по сравнению с аустенитом. Сходные данные получены для сталей 1X21H5T и X18H10T в 1 н.  $H_2SO_4$ . Никельмолибденовые сплавы типа Хастеллой–В применяются в химической промышленности в средах восстановительного характера там, где многие коррозионностойкие стали являются непригодными металлами, например, в серной, соляной, фосфорной кислотах. Скорость коррозии сплава Хастеллой–В в кипящей 20÷40%-ной  $H_2SO_4$  не превышает 0,047 мм/год, а в 50%-ной  $H_2SO_4$  не более 0,074 мм/год. Данный сплав устойчив в галогенах (фтор, бром, йод), во влажном хлористом водороде, в уксусной кислоте (в присутствии бромистых катализаторов), в хлоридах ( $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SbCl_3$ ) [54, 52].

Сплавы Fe–Ni характеризуются избирательным окислением Fe [53], механизм влияния Ni связывают с тем, что в процессе растворения стали его атомы замещают атомы Fe в наиболее активных центрах поверхности [41]. Но сплавы Fe с Ni обладают в большинстве случаев меньшей коррозионной устойчивостью, чем сплавы Fe с Cr, и не применяются как специально коррозионностойкие сплавы. Значительно более высокой коррозионной устойчивостью, чем сплавы железа с хромом, обладают хромоникелевые сплавы. Наиболее устойчивые стали этого типа имеют аустенитную структуру, но применяются также и с аустенитно-ферритной структурой. Очень большое распространение имеет аустенитная сталь с 18% Cr и 8% Ni. Применяются также стали с 18% Cr, 12% Ni; 23% Cr и 13% Ni; 20% Cr, 14% Ni и т. д.

Хромоникелевые нержавеющие стали в разбавленной серной кислоте устойчивы при комнатной температуре, но в горячей кислоте разрушаются. С повышением концентрации кислоты и ее температуры скорость коррозии быстро возрастает. Хромоникелевые стали обладают высокой жаростойкостью. Изготовление аппаратуры из хромистых и хромоникелевых сталей затрудняется тем, что в результате их нагрева в опасной зоне температур они могут приобретать склонность к межкристаллитной коррозии [41, 54].

Сплавы Ni–Mo обладают очень высокой стойкостью, однако вследствие трудности их изготовления на практике применяют тройные сплавы Ni–Mo–Cr или Ni–Mo–Fe. Введение Mo значительно повышает стойкость сплава в соляной кислоте. Так, сплав с 20% Mo и 20% Fe стоек в HCl всех концентраций. При повышении температуры стойкость этих сплавов уменьшается [41, 54].

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, свидетельствующий о сильном тормозящем действии Mo на процесс коррозии и анодное растворение никель–молибденовых сплавов в кислых неокислительных средах [55–58]. Ni–Mo–сплавы обычно эксплуатируются при потенциалах начала Tafel'ева участка, коррозионная стойкость Ni–Mo–сплавов может быть существенно повышена (до 10 раз) при смещении  $E_{кор.}$  в отрицательном направлении, например, повышая восстановительные свойства среды или применяя катодную защиту [59].



При взаимодействии Ni–Mo–сплавов с водными растворами диссоциативная адсорбция воды происходит в первую очередь на атомах Mo, обладающих более высоким сродством к O<sub>2</sub>, чем Ni. Установлено, что в процессе растворения Ni–Mo–сплавов их поверхность обогащается Mo [59]. Это позволяет заключить, что присутствующий в сплавах Mo в значительной степени сохраняет свои индивидуальные свойства, как и компоненты других сплавов, в частности, на основе Fe–Cr [55, 60].

Известна сталь, лучше сопротивляющаяся действию соляной кислоты (чем обычная хромоникелевая нержавеющая сталь), следующего состава: 18% Cr, 12% Ni, 2÷4% Mo. Еще лучшей устойчивостью обладают сплавы с большим содержанием никеля, которые правильнее отнести к сплавам на никелевой основе, состава: 60% Ni, 20% Mo и 20% Fe, а также 58% Ni, 17% Mo, 14% Cr, 5% W и 6% Fe. Эти сплавы могут находиться в соляной кислоте любой концентрации и температуры (за исключением концентрированной кипящей кислоты) [61]. Все благоприятные эффекты Mo в Ni–Cr–Mo сплавах и в молибденсодержащих нержавеющих сталях возможны лишь благодаря присутствию в них Cr [20, 62]. Без Cr молибденовая компонента в области перепассивации индивидуального Mo существенно ухудшает пассивируемость никелевой основы, повышая потенциал ее пассивации и резко снижая коррозионную стойкость в пассивном состоянии. Пассивная пленка на Ni–Cr–Mo сплавах так же, как и на нержавеющих Mo–содержащих сталях [63], представляет собой обогащенный Cr и Mo смешанный оксид, в котором все компоненты, включая Ni, связаны друг с другом через атомы кислорода. Такой оксид представляется определенным химическим соединением, на что указывает независимость его состава и парциальных скоростей растворения от потенциала. Входя в состав пассивирующего оксида в относительно больших количествах, Mo, обладающий наибольшим сродством к кислороду [61], упрочняет связи кислорода в оксиде и тем самым препятствует как вытеснению его активирующими анионами, так и дефектообразующей рекристаллизации хрома из этого оксида в собственную оксидную фазу. Следствием этого и является высокая питтингостойкость Ni–Cr–Mo сплавов.

Положительное влияние Mo раскрывается на фоне достаточно высокого содержания Cu, действие которого также наиболее благоприятно в восстановительных средах. Добавка 3% Mo замедляет коррозию сплава

ХН40МДТЮ в 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  почти в 100 раз. Решающую роль в торможении коррозии берет на себя  $\text{Cu}$ . Увеличение содержания  $\text{Mo}$  (как и  $\text{Cu}$ ) выше 3% ведет к повышению потенциала, а соответственно и тока активной свободной коррозии, что показано для сплава ХН40МДТЮ в 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $80^\circ\text{C}$  [64–72, 61].

Структура сплава 06ХН28МДТ – чисто аустенитная, данный сплав, как и  $\text{Ni}$  чувствителен к предварительной катодной поляризации [73]. Оба они переходят из активной области в пассивную через два максимума тока. В общем случае, поведение  $\text{Ni}$  и  $\text{Mo}$  в таком сложном сплаве, как 06ХН28МДТ, аналогично их поведению в бинарном сплаве  $\text{Ni-Mo}$ , описанному в работе [59]. А основная роль и в установлении, и в нарушении пассивного состояния в таких многокомпонентных сплавах, как 06ХН28МДТ и ОН40МДБ принадлежит  $\text{Cr}$ . Также установлено, что растворение железохромоникелевой основы сталей повышает реакционную способность их  $\text{Cu}$  и  $\text{Mo}$  компонент, а кинетика парциальных процессов растворения и накопления компонентов сталей на поверхности показывает, что  $\text{Cu}$  и  $\text{Mo}$  блокируют поверхностные центры в процессе активного растворения сталей, причем воздействие возрастает от  $\text{Mo}$  к  $\text{Cu}$ .

Опыт эксплуатации оборудования из сплава 06ХН28МДТ показывает, что в ряде производств из-за межкристаллитной коррозии (МКК) сварных соединений срок его службы снижается до 6÷12 месяцев [61]. Так 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на Воскресенском комбинате "Минудобрения" и Красноуральском медеплавильном комбинате выявили, что сварные соединения сплава 06ХН28МДТ склонны к МКК. Однако в промывной серной кислоте (цех контактной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), содержащей 30÷40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_2$  – 9–14%,  $\text{SO}_3$  – 0,4%), сплав 06ХН28МДТ не подвержен коррозионному растрескиванию.

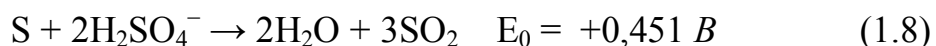
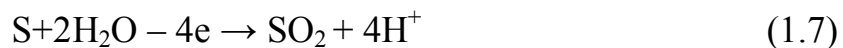
Увеличение содержания  $\text{Ni}$  от 0,1 до 3 и от 0,14 до 4% в суперферритах соответственно типа  $\text{Cr28Mo4}$  [169] и  $\text{Cr25Mo3Ti}$  (или  $\text{Cr28Mo2Ti}$ ) [75] улучшает способность к самопассивации в кипящих 10÷20%-ных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Судя по многочисленным данным коррозионных испытаний технических нержавеющих сталей [51], хромоникелевые нержавеющие стали значительно превосходят хромистые по стойкости в целом ряде агрессивных сред и при повышенной температуре.

Легирование молибденом и увеличение содержания  $\text{Cr}$  в сталях ведут к уменьшению критического тока пассивации  $i_{\text{кр}}$ . Но с повышением темпе-



ратуры от 20 до 80<sup>0</sup>С  $i_{кр}$  увеличивается в 15÷40 раз в зависимости от состава стали. Потенциал пассивации сталей 10X17H13M2T и 08X21H6M2T при 25<sup>0</sup>С равен +0,125 В, что соответственно на 0,025 и 0,05В положительнее, чем для сталей 12X18H10T и 08X22H6T.

При 40<sup>0</sup>С исследуемые стали, кроме 12X18H10T, пассивны и  $E_{кор.}$  их смещается к +0,7 В [76]. Для стали 12X18H10T при этой температуре характерно колебание  $E_{кор.}$  в интервале от 0,00 до +0,56 В, соответствующем активно–пассивному переходу ее поверхности. Повышение температуры до 50<sup>0</sup>С вызывает колебания  $E_{кор.}$  образцов стали 10X17H13M2T и части образцов 08X21H6M2T, и переводит  $E_{кор.}$  стали 08X22H6T и части образцов стали 12X18H10T в область активного растворения. При этом скорость коррозии их увеличивается. Сдвигу  $E_{кор.}$  в область пассивного состояния способствует и осаждающаяся на их поверхности сера, создающая дополнительный диффузионный барьер растворению сталей. Образующийся слой серы при потенциалах пассивной области может окисляться на поверхности сталей до SO<sub>2</sub> как по электрохимической (1.7), так и по химической (1.8) реакциям:



Известные литературные данные [77–80] показывают, что высоколегированные стали 06ХН28МДТ, 06ХН3ОМДБ сохраняют высокую стойкость в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при повышенных температурах и рекомендованы в качестве конструкционного материала для химических и электрохимических аппаратов.

Повышение температуры также обычно увеличивает склонность металлов и сплавов к питтингу. При низких температурах наблюдаются высокие потенциалы питтингообразования, а при высоких температурах для нержавеющей стали они часто ниже [61, 81]. Критическая температура питтинга, которую используют для характеристики стойкости сплавов по отношению к питтингу, часто коррелирует с составом нержавеющей сталей, особенно с содержанием Cr, Mo и Ni. В обычных аустенитных, а также супераустенитных нержавеющей сталях питтинги зарождаются почти исключительно в местах включений MnS [82].

Известно, что с повышением температуры ускоряются процессы диффузии, соответственно уменьшается перенапряжение катодных процессов и увеличивается интенсивность и скорость коррозии. В то же время растворимость кислорода с увеличением температуры уменьшается, поэтому скорость коррозии многих металлов и сплавов не возрастает непрерывно с температурой, а имеет определенный максимум [52].

Высокой коррозионной стойкостью в данных кислотах обладают тугоплавкие металлы: Mo, Nb, Ta, W и др. В средах восстановительного характера применяют сплавы на основании системы Ni–Mo, а в средах окислительно-восстановительного характера – сплавы системы Ni–Cr–Mo [51]. Эти сплавы имеют минимальное содержание углерода, что позволяет металлу быть более стойким к межкристаллитной коррозии.

Для сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T определено [80], что движение аэрированного раствора  $H_2SO_4$  благоприятно влияет на процессы пассивации и сохранение пассивного состояния данных сталей. Увеличение частоты вращения электродов при  $50^{\circ}C$  практически не влияет на  $E_{кор}$  сталей 12X18H10T и 08X22H6T и облегчает пассивацию сталей 10X17H13M2T и 08X21H6M2T. Первые две стали активны во всем интервале ( $0 \div 5000$  об/мин) частот вращения, а  $E_{кор}$  двух других сдвигается в область пассивного состояния до  $+0,26$  и  $+0,30$  В уже при  $500$  об/мин; увеличение частоты вращения до  $5000$  об/мин еще незначительно повышает  $E_{кор}$ . После прекращения вращения  $E_{кор}$  возвращается к исходным значениям.

Облегчение пассивации молибденсодержащих сталей с увеличением частоты вращения электрода связано с повышением тока восстановления растворенного кислорода воздуха. Облегчение подвода молекулярного кислорода к поверхности стали увеличивает скорость катодного процесса, облегчающего пассивацию, также повышение содержания кислорода в приэлектродном слое приводит к торможению анодного процесса за счет адсорбции его на поверхности стали или участия в образовании окисного слоя [79, 80].

Уксусная кислота намного слабее серной или соляной кислот и ее низкая коррозионная активность позволяет выбирать менее легированные и дорогостоящие металлические материалы. Алюминий за счет образования сплошных оксидных пленок практически не реагирует с холодной

концентрированной уксусной кислотой, а в кипящей кислоте скорость коррозии значительно выше. Например, потеря массы в разбавленной уксусной кислоте составляет около  $2 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а в 98%–ной кислоте менее  $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  [52]. Большинство конструкционных материалов для химического оборудования представляют собой углеродистые или стали легированные хромом, никелем, молибденом, титаном и другими металлами с различным их содержанием. Углеродистая сталь Ст.3 или железо–армко в 5%–ной уксусной кислоте растворяется со скоростью не выше  $0,15 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  [52]. Никель в кипящей 5–100%–ной кислоте корродирует со скоростью от  $0,275 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  до  $0,350 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , при сильном аэрировании скорость возрастает до  $1,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при  $20^\circ\text{C}$ . Молибден стоек к коррозионному действию уксусной кислоты. В уксусной кислоте при всех концентрациях (кроме ледяной) титан является коррозионно–стойким, скорость его не превышает  $0,01 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

### 1.3. Коррозия металлов, сталей и сплавов в присутствии озона

В литературе очень ограничены сведения о влиянии озона на электрохимическое и коррозионное поведение металлов, сплавов и сталей в кислых средах, кроме того существуют противоречия относительно влияния его на коррозию [83-91]. Это связано, прежде всего, с тем, что исследования проводили при низких концентрациях озона. Некоторые исследования показывали увеличение коррозии углеродистых сталей, латуни, никель–примесных и нержавеющей сталей в озонируемых водах, но другие указывают уменьшающее, либо нейтральное влияние. Наиболее часто эти исследования касались сред водной очистки пресной воды или охлажденных вод (с и без хлоридов), где концентрации озона низки, и рабочие условия иногда не четко обозначены. В этих исследованиях поведение озона как биоцида было более существенной задачей, чем коррозионное поведение металлов [92-98].

Озон обладает высокой окислительной активностью, окислительно-восстановительный потенциал реакции:



что говорит о существенном влиянии его на коррозию металлов, сплавов и сталей в сернокислой и других средах.

Известно [100], что озон окисляет все металлы за исключением золота, а также вступает в реакцию с большинством низших оксидов металлов, переводя их в оксиды более высокого порядка, что может сопровождаться образованием ионов более высокой валентности. Необходимо отметить влияние озона на катодную поляризацию, при которой плотность тока с увеличением концентрации озона растет. Озон восстанавливается на поверхности углеродистой стали [95, 96], он как сильный окислитель даже при очень малых концентрациях (приблизительно 1 мг/л) увеличивает потенциал коррозии и уменьшает потенциал перепассивации. Очевидно, что более высокие концентрации и скорости потока озона будут приводить к деструкции пассивных пленок, и вызывать питтинговую и щелевую коррозию.

Наиболее полно и системно проведены исследования влияния озона на коррозию некоторых нержавеющих сталей и металлов в работе [91], исследования проводились в основном при  $pH=3$  и температуре  $50^{\circ}C$ . Автором определено, что оксидные пленки, которые образуются в озонируемых растворах, снижают коррозионную стойкость нержавеющих сталей. Толщина пленок увеличивается от 4÷5 нм до 60÷250 нм, при этом химический состав их значительно меняется в озонируемых растворах, в сравнении с пленками которые образуются, если раствор барботировать кислородом. Основным компонентом в оксидных пленках – окислы железа. Отмечено, что на нержавеющих сталях в растворах идет сплошная коррозия, но наблюдается также и отслаивание оксидной пленки. Определены критические  $pH$  растворов ниже которых коррозия аустенитных сталей начинает расти: для P720 ( сталь типа 18–10) –  $pH_{кр} = 1$ ; для P752 (легированная сталь типа 18–10) –  $pH_{кр} = 1,5$ ; для Ralloy (высоколегированная сталь ) –  $pH_{кр} = 2,5$ .

Катодные поляризационные кривые, снятые на платиновом электроде с барботацией через раствор разных газов (рис. 1.1) показали [91], что в основными катодными реакциями в озонируемых растворах является восстановление кислорода и озона. В озонируемых растворах в области потенциалов 300 мВ скорость катодной реакции приблизительно в два раза

выше, чем в растворе, барботируемом кислородом, где начинается восстановление растворенного кислорода.

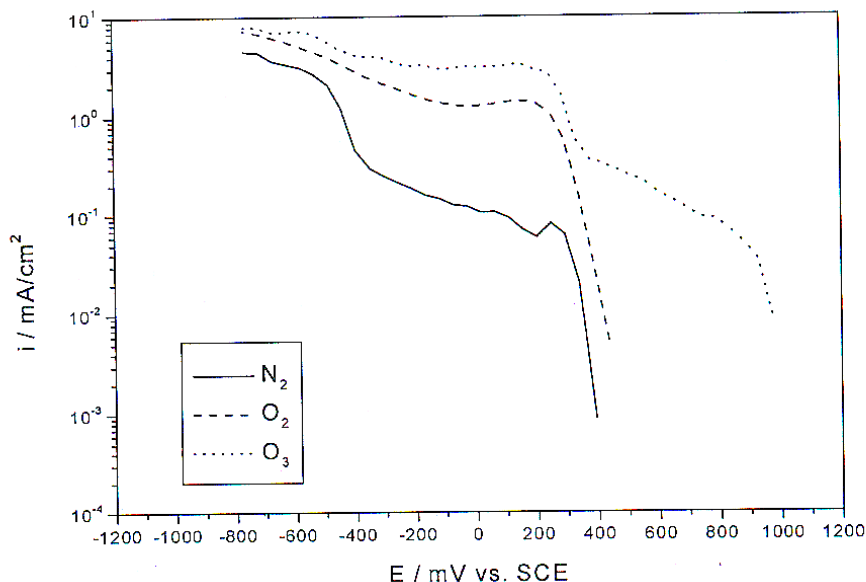


Рис. 1.1. Катодные поляризационные кривые платины в растворе 23 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $t=50^\circ\text{C}$  с барботацией через раствор разных газов: азота, кислорода, озона

В работе [100] Томашовым. исследовалось в 0,5 N растворе  $\text{NaCl}$  катодно–деполяризующее свойство озона при коррозии таких металлов как  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ . Выявлено, что на меди заметно значительное понижение перенапряжения выделения водорода, по сравнению с кислородной средой, и она покрывалась более толстой пленкой, наблюдаемой визуально. Исходя из формы поляризационной кривой определено, что озон, являясь деполяризатором с более положительным потенциалом, чем кислород, не дает собственную волну восстановления, а, следовательно, происходит насыщение кислородом поверхности, за счет каталитического расщепления его. Исследования в кислой среде ( $\text{pH}=2,2$ ) выявили дополнительную "ступеньку" на катодной кривой, авторы высказали мнение, что она соответствует непосредственному восстановлению озона по реакции:

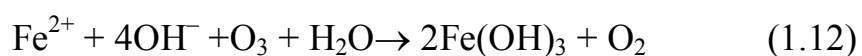


Реакция идет при более положительных потенциалах, чем восстановление кислорода. Соотношение предельных токов для кислородной и озонируемой сред в кислом растворе составляет приблизительно 1,645 не-

сколько большее, чем в щелочной среде, поскольку в кислой среде озон более устойчив. Из поляризационных кривых на платиновом электроде в кислом растворе определено, что плотность предельного тока восстановления равен  $0,5 \div 0,6 \text{ мА/см}^2$ .

В работе [101] определено, что потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$  хрома в озонируемой 2%-й серной кислоте устанавливается на уровне  $0,55 \text{ В}$ , скорость коррозии –  $0,002 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ . Значение критического потенциала  $E_{\text{кр}}$  хрома в озонируемом растворе серной кислоты практически не изменяется, критический ток  $i_{\text{кр}}$  уменьшается с ростом содержания  $\text{O}_3$  в растворе, а потенциал пассивации  $E_{\text{п}}$  сдвигается отрицательнее на  $0,10 \text{ В}$ . Никель в 2%-й серной кислоте пассивируется труднее, чем хром, скорость коррозии составила  $0,06 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ , а в озонируемой кислоте —  $4,8 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ . Озонирование 2%-й серной кислоты практически не влияет на ход поляризационных кривых молибдена и Ст.3, увеличивая плотность предельного тока восстановления и несколько повышая перенапряжение анодного процесса для молибдена. Скорость коррозии Ст. 3 изменяется с  $2,1 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$  в кислоте без озона, до  $41 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$  — в озонируемой кислоте [101].

Растворенный озон увеличивает также скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей в водных растворах. В деионизированной воде скорость коррозии (в инертных и медленных скоростях потока) приблизительно в 2 или 3 раза выше в присутствии  $2,1 \text{ мг/л}$  озона, чем в отсутствии его [51]. Согласно Мастудайру [102] и Сато [95] растворенные концентрации озона ( $0 \div 7$ )  $\text{мг/л}$  не имеют никакого влияния на скорость коррозии нержавеющей сталей AISI 304, 430 и 403 в деионизированной воде, и она уменьшается. Данные рентгенографического анализа для продуктов коррозии углеродистой стали SS41 и в присутствии озона и без него приведены в табл. 1.1. Очевидно, что озон окисляет железо до ионов железа (1.10) трехвалентного состояния, которые немедленно окисляются далее, например до гидроксида железа (1.12):



Оценка стехиометрии реакции, проведенная по кинетическим кривым с помощью метода графического интегрирования [103] дает соотношение  $O_3: Fe \approx 1:2$  как для нейтральных, так и для кислых растворов.

Таблица 1.1

**Микроструктура продуктов коррозии железа, определенных рентгенографическим анализом [95]**

Условия	Структура продуктов коррозии			
	$\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$	$\frac{1}{2}Fe_2O_3 \cdot H_2O$	$\alpha-Fe_2O_3$	$\gamma-Fe_3O_4$
$O_2$ 8,5 мг/л	+++	+	—	++
$O_2$ 8,5 мг/л + $O_3$ 2,1 мг/л	++	+++	+	—

+++ > ++ > + соответствующие количества

Проведенный анализ позволил авторам [104] предположить кинетическую схему взаимодействия ионов железа и озона. Эта схема предполагает быстрое образование комплекса иона железа (II) с озоном, затем комплекс медленно распадается с выделением кислорода и образованием  $OH^\bullet$  радикалов, которые, в свою очередь, принимают участие в окислении  $Fe^{2+}$ . Лимитирующей стадией процесса предполагается распад аквакомплекса железа и озона.

Экспериментальные данные [97] по растворению стали 08КП в озонируемых и неозонируемых сернокислых растворах показали, что  $E_{кор}$  смещается в положительную сторону по мере повышения концентрации озона в растворе, а зависимость скорости растворения стали  $E_{кор}$  для растворов с разной степенью насыщения озоном по форме схожа с потенциостатической анодной кривой пассивирующегося металла. Сопоставление весовых потерь (в озонируемых растворах потери значительно больше) и объема газообразных продуктов коррозии показывает, что в озонированных растворах окисление железа только частично (< 7 %) осуществляется за счет ионов  $H^+$ , главная роль принадлежит озонсодержащим комплексам. В растворах в озонируемой 10% серной кислоте могут встречаться комплексы содержащие  $Fe^{3+}$ , такие как  $FeO_2^+$  и  $FeOH_2^+$ .

Отмечено, что растворенный озон воздействует на коррозионное поведение металлов, увеличивая потенциал коррозии. Потенциал коррозии



углеродистой стали, как полагали, увеличивается с ростом концентрации озона до приблизительно 435 мВ в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [97], а в дистиллированной воде растворенный озон увеличивает потенциал коррозии от –650 мВ до приблизительно 0 мВ. В принципе, потенциалы коррозии нержавеющей сталей могут повышаться в транспассивной области в озонируемых растворах, хотя в литературе таких данных не обнаружено.

В работе выявлено, что [101] в целом коррозионно-электрохимическое поведение нержавеющей сталей в озонируемой 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически одинаково для всех исследованных сталей 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т, 12Х18Н10Т, 12Х13 и 12Х17, скорость их коррозии приблизительно 0,001 г/(м<sup>2</sup>·ч),  $E_{\text{кор}}$  сталей 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т, 12Х18Н10Т находится на уровне (0 ÷ 0,1) В и лежит в пассивной области. Из исследуемых нержавеющей сталей область активного растворения в озонируемой 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  присутствует у сталей 12Х13 и 12Х17.

Исследования стали 0Х23Н28МЗДЗТ [105], проведенные в 70%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 80<sup>0</sup>С, содержащей растворенный кислород воздуха, и кислоте, насыщенной  $\text{O}_3$  показали, что стационарные потенциалы стали в этих системах равны соответственно –0,488 В и –0,235В. В обоих случаях растворение стали идет с малыми плотностями токами порядка 10<sup>–6</sup> и 10<sup>–5</sup> А/см<sup>2</sup> соответственно. При значении потенциалов более 1В, сталь растворяется с образованием ионов металлов высшей валентности, о чем говорит значительное увеличение токов. В озонированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается заметное смещение стационарного потенциала в положительную сторону и это объясняется облегчением катодного процесса. Полученные результаты указывают на то, что озон, обладающий высоким значением окислительно-восстановительного потенциала, является эффективным деполяризатором катодного процесса.

В работах автора диссертационной работы [106-108] рассматривалось коррозионно-электрохимическое поведение сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 06ХН28МДТ в озонируемых растворах в 20%-ной серной кислоты, а также с различными органическими добавками и в присутствии катализаторов сульфата марганца и железа. Определено, что поляризационные кривые имеют до четырех максимумов, расположенных в области анодных токов. Поведение сталей 12Х18Н10Т и 08Х22Н6Т практически



совпадает во всем интервале исследуемых потенциалов ( $-0,5 \div -1,2$ ) В, и первый максимум, приходящийся на область активного растворения, достигает плотности тока порядка  $i = 11 \text{ А/м}^2$ , тогда как для стали 06ХН28МДТ — только  $0,25 \text{ А/м}^2$ , что, связывали с наличием в ней легирующих добавок молибдена, меди и титана. Начиная с потенциала  $0,5 \text{ В}$  явных различий в поведении этих кривых нет.

Установлено, что введение озона в систему приводит к резкому сдвигу анодной поляризационной кривой в область катодных токов с образованием «катодной петли», и это авторы связывают с деполяризующим действием озона и кислорода как окислителей. Исследованные нержавеющие стали являются достаточно стойкими в данных средах, что авторы связывают с образованием стойких и прочных оксидных пленок на поверхности металлов [105].

Транспассивная коррозия включает в себя различные явления, они включают различные параллельные и, или последовательные стадии вместе с процессами массообмена, которые могут приводить к твердым, растворенным и/или газообразным продуктам реакции. Кроме того, в случае высокой скорости процессов растворения, возникает множество экспериментальных трудностей, которые усложняют измерения и интерпретацию электрохимических данных. В некоторых случаях, например, в присутствии хрома и никеля в разбавленной серной кислоте [109], транспассивное растворение может происходить без видимых питтингов при потенциалах более положительных, чем выделение кислорода, что ведет к постоянному травлению металлов.

Межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей может происходить в транспассивной области, по крайней мере, в некоторых растворах, которые содержат, например,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в азотной кислоте. Определено, что МКК вызывается не истощением хрома, а осаждением фосфидов или других соединений, которые контролируют коррозию [110, 111]. Очевидно, что присутствие Р или Si не объясняет увеличения скорости растворения в сильно-окисленных средах, а более важным является окисление  $\text{Cr}^{3+}$  [111, 112]. Причиной роста плотности тока в транспассивной области является окисление хрома до шестивалентного хромата или ионов бихромата при потенциалах отрицательнее потенциала выделения кисло-

рода [109]. При потенциале приблизительно +955 мВ хром, и как чистый металл и как легирующий элемент, начинает растворяться  $\text{CrO}_4^{2-}$  [112].

В работах [34, 35] определено, что растворенный озон (2,1 мг/л) увеличивает потенциалы коррозии нержавеющей сталей AISI 304, 430 и 403 до 750÷860 мВ в деионизированной воде при комнатной температуре. Самый высокий потенциал коррозии – для AISI 430, где концентрация хрома самая высокая. В 10 %-ном растворе NaCl (pH 10 ÷12) потенциал коррозии аустенитных (тип 316L) и дуплексной (Cr 12–23, Ni 5,3÷6,3, Ti 5xC–0,8) стали составил 300 мВ выше, чем их питтинговые потенциалы [75]. Следует отметить, что скорости коррозии нержавеющей сталей P720 и P752, определенные тафелевским методом и измерением потери массы очень близкие (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Скорость коррозии нержавеющей сталей в озонируемом растворе  
с 23 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .**

Сплав	Скорости коррозии, $\text{mA}/\text{m}^2$		
	Тафелевский метод	Потеря веса ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	Анализируемый раствор
P853	1,7	–	–
P720	3,2	2,6	3,6
P752	3,9	3,4	–
Ralloy 654MO	4,5	10,6	6,8

Скорость коррозии Ralloy 654MO в растворе сернокислого натрия выше при испытаниях потери массы, чем в тафелевских методах, что вызвано отслаиванием толстой оксидной пленки и локальной коррозией при длительных сроках испытания погружением. За короткий срок с помощью тафелевских методов этот эффект не может быть обнаружен при помощи электрохимических экспериментов, потому что отслаивание – не электрохимическое явление. Определена скорость коррозии Ralloy 654MO по анализу раствора, которая оказалась в два раза выше, чем в экспериментах с измерением потери массы.

## Выводы к главе 1

Таким образом, на основании литературных данных можно утверждать, что:

- литература по химии озона весьма обширна и большая часть ее посвящена исследованиям реакций с различными классами органических и неорганических соединений. Однако по вопросам коррозионного поведения металлов, сталей, сплавов в озонируемых средах существует мало источников, и они не позволяют прогнозировать поведение конструкционных материалов. Это связано, прежде всего, с тем, что исследования касались сред очистки пресной или охлажденных вод, где концентрации озона низки, и рабочие условия иногда не четко обозначены, во многих исследованиях более существенной задачей было определить влияние озона как биоцида, чем коррозионно-активного вещества;
- существуют противоречия относительно влияния озона на коррозию. Некоторые исследования показывали увеличение коррозии углеродистых сталей, латуни, никель-примесных и нержавеющей сталей в озонируемых водах, другие указывают на уменьшающее, либо нейтральное его влияние. Исследования в области подбора конструкционных материалов для органических синтезов были проведены около сорока лет назад и носили единичный характер;
- приведенные данные о механизме влияния озона на коррозионные процессы неоднозначны, не учитывают особенности строения, химического поведения и окислительных свойств озона, особенно в кислых средах;
- в литературе отсутствуют теоретические представления об озono-кислородной деполяризации, кинетике катодных окислительно-восстановительных реакций, механизмах образования оксидных пленок с участием озона;
- не изучены закономерности влияния легирующих добавок на коррозионную стойкость сталей и сплавов в озонируемых растворах кислот;
- недостаточно данных для разработки научных основ прогнозирования коррозионной стойкости конструкционных материалов и способов их

защиты в озонируемых средах, влияния различных технологических факторов;

- отсутствуют рекомендации подбора конструкционных материалов для промышленного внедрения озонных синтезов кислородсодержащих органических соединений.

При озонном синтезе используют чрезвычайно коррозионно-активные среды – серную, соляную, азотную, уксусную кислоты. Для изготовления оборудования необходимо применять конструкционные материалы, которые обеспечивали бы длительную и безопасную эксплуатацию оборудования в химических производствах. Поэтому вопрос подбора конструкционных материалов с целью аппаратного оформления периодических синтезов кислородсодержащих производных в присутствии озона, когда состав реакционных масс изменяется, является актуальным.

Учитывая особенности строения, химического поведения и свойств озона, можно предполагать, что он должен оказывать существенное влияние на коррозионные процессы особенно в кислых средах. В связи с этим актуальной задачей является также необходимость комплексного экспериментального и теоретического исследования закономерностей влияния озона на коррозионные процессы в кислых средах, развития теоретических представлений об озono-кислородной деполяризации, разработки принципов прогнозирования коррозионного поведения и подбора конструкционных металлов для процессов озонового синтеза.

## Глава 2

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С участием озона разработаны селективные контролируемые синтезы получения кислородсодержащих соединений, которые характеризуются высоким качеством целевых продуктов, существенным их удешевлением, снижением вредных жидких и газообразных выбросов. Эти технологии рекомендованы для промышленного освоения, однако, задача их аппаратурного оформления не решена из-за отсутствия сведений о коррозионном поведении конструкционных металлов в присутствии озона. Для изготовления оборудования необходимо применять конструкционные материалы, которые обеспечивали бы длительную и безопасную эксплуатацию оборудования в химических производствах, где используют чрезвычайно коррозионно-активные среды такие как серная, соляная, азотная, уксусная кислоты. Для исследований при выборе конструкционных материалов использовали литературные данные по их стойкости в подобных средах. В более агрессивных средах соляной, серной кислот наиболее часто рекомендуют применять высоколегированные нержавеющие стали, железо-никель-хромовые сплавы, титан и его сплавы с алюминием, тогда как в слабой уксусной – это алюминий, углеродистые стали, нержавеющие стали ферритной структуры [41, 54, 114]. Для исследований выбирались стали разных типов, марок, а также с учетом экономической выгоды предприятий.

Поскольку целью работы являлась разработка принципов прогнозирования коррозионного поведения и способов защиты конструкционных металлов, то необходимо было также установить закономерности влияния озона на анодное растворение чистых металлов, являющихся компонентами или легирующими добавками. В данной работе эти задачи решались на примере изучения коррозионного поведения железа, титана, никеля, хрома, молибдена, алюминия, кобальта.

## 2.1. Металлические материалы

Для решения практических задач подбора конструкционных сталей и сплавов проводились исследования их коррозионного поведения в «периодических» озонных технологиях, когда состав реакционных масс в ходе синтеза изменяется. Выбирали материалы, которые как они сами, так и их сварные соединения показали хорошую коррозионную стойкость в модельных растворах. В данной работе эти закономерности изучены на примере широкого круга конструкционных материалов в процессах реальных синтезов никотиновых, азолдикарбоновых и дипиколиновой кислот, пиридин–N–оксидов. В связи с этим в работе основным объектом исследований явился ряд сталей и сплавов (табл. 2.1).

Таблица 2.1

### Химический состав конструкционных материалов

№ п/п	Материал	Содержание элементов, %								Другие элементы
		C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Ti	Cu	
1.	ОТ–4	–	0,85	–	–	–	–	–	–	3,5 Al
2.	ВТ–5	–	–	–	–	–	–	–	–	4,0 Al
3.	Ст.3	0,22	0,50	0,25	0,25	0,25	–	–	0,25	–
4.	09Г2С	0,12	1,7	0,65	0,30	0,25	–	0,02	0,15	–
5.	08Х17Т	0,08	0,80	0,80	0,56	17,95	–	0,76	0,23	–
6.	06ХН28МДТ	0,03	0,37	0,58	27,93	22,65	2,77	0,70	3,04	–
7.	08Х22Н6Т	0,05	0,37	0,74	5,84	21,99	0,19	0,48	–	–
8.	12Х18Н10Т	0,11	0,71	0,70	9,15	17,99	0,19	0,60	–	–
9.	10Х17Н13М2Т	0,90	1,92	0,80	13,50	16,99	2,50	0,70	0,20	–
10.	Н70М27Ф (Хастеллой–В)	0,05	0,50	0,20	70,2	–	26,8	–	–	1,5 V

Предметом исследований в данной работе являлось изучение коррозионного поведения конструкционных материалов под влиянием озона, компонентов реакционных масс и реальных реакционных систем синтеза азолдикарбоновых кислот в 30%–40%–ной серной кислоте, пиридин–N–оксидов, пиридинкарбоновых и дипиколиновой кислот в нейтральных рН 7 фосфатных буферах, 5%–ной уксусной кислоте, никотиновой – в

70%–ной серной кислоте. Исследования проводились на образцах металлов, состав и механические свойства которых соответствовали ГОСТ.

## 2.2. Среда и условия проведения экспериментов

Исходными рабочими (фоновыми) растворами были 2%÷70%–ные растворы серной кислоты, 5%÷20%–ные растворы соляной кислоты, 5%–ный раствор уксусной кислоты (AcOH), стандартный фосфатный  $pH$  6,86 буферный раствор (далее  $pH$ 7). Окислительно-восстановительные свойства растворов изучались при помощи платинового электрода (табл. 2.2) и, учитывая, что в наших условиях платина практически инертна,

Таблица 2.2

**Среда и условия проведения электрохимических экспериментов  
на платиновом электроде**

№	Состав фоновых и модельных растворов, % масс.	Температура, °C	Условия аэрации	Дополнительные условия
1	2%÷70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 <sup>0</sup>	естест., O <sub>3</sub>	
2	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 <sup>0</sup> ÷60 <sup>0</sup>	естест., возд., O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	перемеш. среды, 0,1%; 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3	5% AcOH	3 <sup>0</sup> ÷60 <sup>0</sup>	естест., возд., O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	перемешивание среды
4	5% AcOH+ 5%гомологов пиридина	3 <sup>0</sup> ÷60 <sup>0</sup>	естест., O <sub>3</sub>	
5	фосфатный буфер	3 <sup>0</sup> ÷25 <sup>0</sup>	естест., O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	перемешивание среды
6	фосфатный буфер + гомологи пиридина	3 <sup>0</sup> ÷25 <sup>0</sup>	естест., O <sub>3</sub>	
7	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 <sup>0</sup> ÷60 <sup>0</sup>	естест., O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	перемешивание среды
8	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + гомологи пиридина	20 <sup>0</sup> ÷60 <sup>0</sup>	естест., O <sub>3</sub>	
9	5%÷20%HCl	20 <sup>0</sup> ÷60 <sup>0</sup>	естест., O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	перемешивание среды

то стационарный потенциал, который устанавливается на электроде, рассматривали как окислительно-восстановительный потенциал  $E_{ox}$  (ОВП) среды. В работе изучалось влияние на конструкционные материалы фонового раствора, добавок исходных веществ (гомологов пиридина, азолы), конечных продуктов синтезов (гомологов пиридин-N-оксидов, дипикколиновой кислоты, карбоновых и никотиновых кислот), озона.

## 2.3. Методы проведения экспериментов

### 2.3.1. Вольт-амперометрические исследования

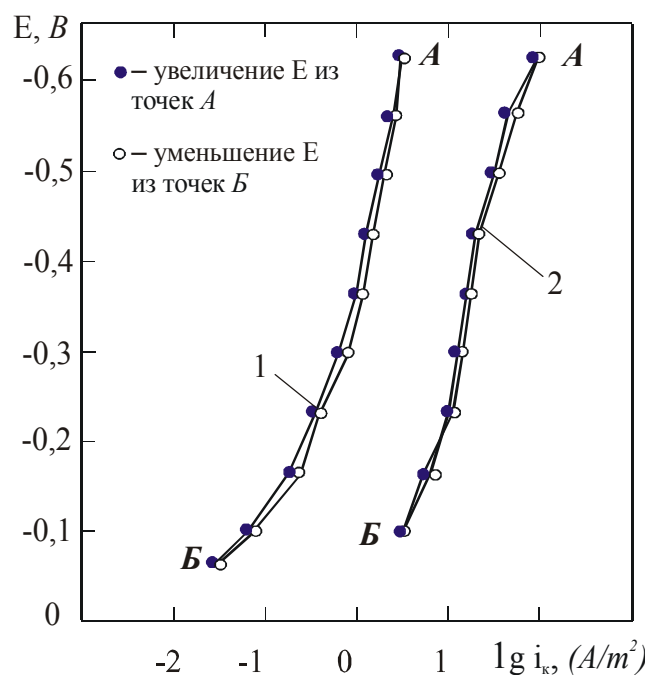


Рис. 2.1. Катодные поляризационные кривые алюминия АД0 и Fe–Армко в озонируемой 5% АсОН при 20<sup>0</sup>С.

Поляризационные исследования проводились по стандартной методике [60] с использованием потенциостата П-5848, а также с помощью потенциостата совместимого с компьютером, который оснащен АЦП-ЦАП ADDA-14 картой (производство FLYTECH technology Co.LTD) и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала. Образцы площадью (1÷2) см<sup>2</sup> впрессовывались в эпоксидную смолу или фторопласт, обрабатывались наждачной бумагой, обезжиривались, промыва-

лись дистиллированной водой и помещались в стеклянную ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами. Перед снятием поляризационной кривой рабочий электрод выдерживался (15÷60) мин. в растворе до установления стационарного потенциала ( $E_{кор}$ ). Перед снятием кривых образцы подвергали катодной поляризации в течение 3 мин. током



плотностью  $100 \text{ А/м}^2$  для удаления следов воздушно-оксидных пленок, рабочий объем ячейки не менее  $100 \text{ мл}$ .

Предварительно определяли скорость развертки потенциала, при которой катодные поляризационные кривые, получаемые как при увеличении начального потенциала из точек *А*, так при его снижении из точек *Б*, практически совпадают, что хорошо видно из рис. 2.1. В связи с этим большинство поляризационных исследований материалов проводили изменяя потенциал из точки *А* в положительную сторону. В большей части опытов скорость развертки потенциала составляла  $1,44 \text{ В/ч}$ , измерения фиксировались через  $0,05 \text{ В}$  с точностью  $\pm 0,002 \text{ В}$ . Сила тока определялась миллиамперметром М–253 с классом точности 1,0.

Потенциодинамические исследования проводили когда изменение во времени потенциала коррозии  $E_{\text{кор}}$  не превышало  $0,005 \text{ В/мин}$  и его считали установившемся. Потенциостатические измерения проводили регистрацией тока при фиксированных значениях потенциалов не менее 1 часа или с изменением тока  $dI/dt$  менее  $1 \cdot \mu\text{кА/с}$ . Регистрировали отдельно катодную и анодную области поляризационной кривой, осуществляя развертку потенциала в отрицательную и положительную область от потенциала коррозии. Проводили эксперименты, регистрируя непрерывный ход поляризационной кривой в сторону положительных значений и начиная развертку потенциала на  $0,3 \div 0,5 \text{ В}$  отрицательнее потенциала коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ) или по току не выше  $0,02 \text{ А}$ , регистрируя, таким образом, катодную и анодную области поляризационной кривой последовательно и непрерывно. При этом форма графиков зависимости поляризационного тока от потенциала в основном не имела принципиальных различий. В отдельных случаях кроме прямого хода поляризационных кривых регистрировали и обратный ход, фиксируя, так называемый, гистерезис в зависимостях поляризационного тока от прилагаемого потенциала при прямой и обратной развертке потенциала, с целью выявления необратимых процессов, склонности сталей и сплавов к МКК. Кроме того проводились циклические исследования, когда не менее 5–6 раз подряд поляризовали электрод с увеличением потенциала и обратно при постоянной скорости развертки и с разными скоростями, с целью определения формирования, растворения и изменения оксидных пленок.

Все эксперименты проводили не менее 3 раз в одинаковых условиях, полученные графики усредняли. Описанные методы регистрации поляризационных кривых выполнялись по стандартной методике [115], фиксируемые значения поляризационных кривых хорошо воспроизводились. Интерпретация результатов электрохимических исследований в достаточно кислых средах была сложна тем, что в транспассивной области дополнительно к растворению металла могут происходить вторичные анодные реакции, например выделение кислорода.

### 2.3.2. Гравиметрический метод определения скорости коррозии

Для проведения гравиметрических исследований готовились образцы металлов согласно ГОСТ 9.506–87 размером 25×25×2мм, которые обрабатывались наждачной бумагой, обезжиривались спиртом, промывались дистиллированной водой, просушивались. Затем образцы взвешивались на аналитических весах АДВ–200 с точностью до  $5 \cdot 10^{-4}$  г и полученные значения взвешиваний усреднялись ( $m_0, \text{г}$ ). По окончании эксперимента образцы очищались от продуктов коррозии, промывались и просушивались, обезжиривались и вновь взвешивались ( $m, \text{г}$ ). Скорость коррозии  $K_m$  рассчитана по уравнению:

$$K_m = \frac{m_0 - m}{S \cdot t}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}); \quad (2.1)$$

где  $S$  – площадь исследуемых образцов ( $\text{м}^2$ );  $t$  – время испытаний, ч.

Гравиметрические испытания конструкционных материалов в опытно–промышленных условиях синтезов проводились на образцах 50×30×5мм, каждый из которых помещался во фторопластовую сетку, которая крепилась к валу мешалки.

Для определения тока саморастворения (токового показателя коррозии) на графики  $E$ – $lgi$  наносили катодные и анодные поляризационные кривые  $E = f(lgi)$  (рис. 2.2). Экстраполяция линейных участков полученных катодных и анодных кривых до точки их пересечения, которая должна лежать на уровне измеренного в данном электролите на данном металле на-

чального потенциала коррозии, давала приближенное значение искомого тока саморастворения данного металла. Скорость коррозии металла рассчитывали исходя из известной зависимости между токовым и весовым показателями коррозии [116]:

$$i = \frac{K_m^- \cdot n \cdot F'}{A \cdot 10000} = K_{\text{вес}}^- \frac{n}{A} 2,68 \cdot 10^{-3} \quad (2.2)$$

откуда:

$$K_m^- = \frac{i \cdot A}{n \cdot 2,68 \cdot 10^{-3}} \quad (2.3),$$

где  $K_m^-$  – отрицательный весовой показатель коррозии в  $г/(м^2 \cdot ч)$ ,  $i$  – токовый показатель коррозии в  $А/см^2$ ,  $n$  – валентность исследуемого металла, переходящего в раствор,  $A$  – атомный вес исследуемого металла,  $F' = 26,8 А \cdot ч$  – постоянная Фарадея.

Основные электрохимические параметры  $E_{\text{ох}}$  или  $E_{\text{кор}}$ ,  $i_{\text{обм}}$  или  $i_{\text{кор}}$ ,  $a_c$ ,  $b_c$ ,  $a_a$ ,  $b_a$ , а также  $K_m$  рассчитывали с помощью разработанной нами программы обработки данных.

### 2.3.3. Металлографические исследования, анализ на склонность металлов к межкристаллической коррозии

Предварительно исследуемые металлы подвергали тепловой обработке для увеличения склонности к МКК путем выдержки в муфельной печи в течении 2–х часов при температуре  $650 \div 850^{\circ}C$  (температурный режим выбирался в зависимости от исследуемого металла), с последующим плавным охлаждением. Далее проводили гравиметрические испытания по стандартной методике. При исследовании образцов после коррозионных испытаний тщательно выбирали поверхность с характерным коррозион-

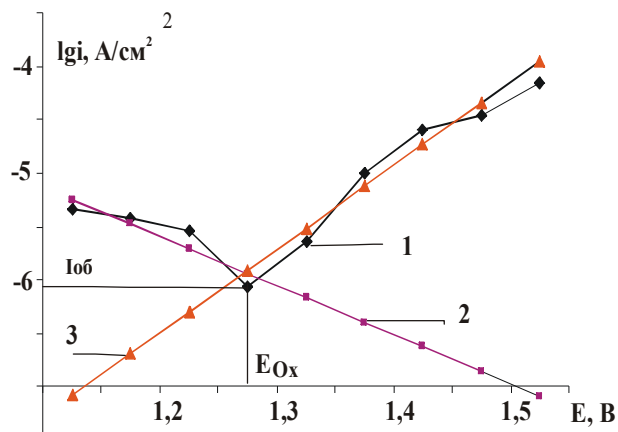


Рис. 2.2. Поляризационная кривая Pt в 10%  $H_2SO_4$  в присутствии озона (кривая 1), рассчитанные кривые катодная (кривая 2) и анодная (кривая 3).  $E_{\text{ох}}$  – окислительно-восстановительный потенциал,  $i$  – плотность тока при  $E_{\text{ох}}$ .

ным разрушением. Образец запрессовывали, исключая механическое повреждение поверхности, производили шлифовку и полировку образца, исключая наклеп. Процесс шлифовки включал две стадии: первая – грубая шлифовка или фрезерование (для определения глубины поврежденного слоя металла, подвергшегося действию коррозионной среды); вторая – тонкая шлифовка (для удаления деформированного слоя, оставшегося после грубой шлифовки). Тонкую шлифовку проводили на абразивных материалах, бумагах или полотнах, зернистостью  $(100 \div 10)$  мкм. Во время каждой операции шлифовки сохраняли одно и то же положение образца, чтобы риски были параллельны. При переходе на более мелкозернистую бумагу направление шлифовки меняли на  $90^\circ$ . Каждый раз шлифовку проводили до полного удаления рисок от предыдущей шлифовки. Остатки абразива, использованного в данной операции, тщательно удаляли перед следующей операцией шлифовки. Тонкую шлифовку образцов заканчивали на шлифовально–полировальном станке на эластичных алмазных дисках с зернистостью 40/28 мкм с обильным охлаждением водой. Полировку вручную заканчивали на алмазных пастах зернистостью 14/10 мкм и 2/1 мкм, нанесенных на салфетки из драпа.

Затем исследовали нетравленную поверхность микрошлифа, после чего выбирали реактив и режим травления (травление шлифов производили в 10%-ном растворе щавелевой кислоты). Наличие и глубину межкристаллитной коррозии устанавливали на протравленных шлифах при увеличении  $\times 100$ ,  $\times 500$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ , травление проводили до слабого выявления границ зерен. Определяли максимальную глубину разрушения в шести полях зрения, в которые включались участки с наибольшей глубиной межкристаллитной коррозии. Признаком стойкости против межкристаллитной коррозии при металлографическом контроле считается разрушение границ зерен на максимальную глубину не более 30 мкм.

Фотографировали характерные участки с максимальной глубиной разрешения. Использовали стационарный металлографический микроскоп «Неофот–21», металлографические исследования производили в лаборатории металлов СГПП «Объединение «Азот».

### **2.3.4. Метод испытания сварных соединений на стойкость против межкристаллитной коррозии**

Испытания сварных соединений на склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) проводились согласно ГОСТ 60–32.89 (Стали и сплавы коррозионно–стойкие. Методы испытания на стойкость против межкристаллической коррозии). Заготовки для образцов вырезали из листа толщиной не более 10 мм. Сварку производили аргонодуговой сваркой присадочным материалом, вырубленным из того же материала, что и свариваемые образцы. В сварных образцах усиление сварного шва удаляли механическим способом, при этом допускали обработку всей поверхности на глубину не более 1 мм. Из сталей и сплавов изготавливали комплекты образцов не менее трех штук, параметры шероховатости поверхности образцов Ra перед испытаниями не превышали 0,8 мкм по ГОСТ 2789. Требуемую шероховатость достигали полированием или шлифованием всей поверхности образцов, при этом перегрев поверхности не допускали.

Для обнаружения межкристаллитной коррозии по окончании выдержки в растворе образцы исследовали металлографическими и гравиметрическими методами. При этом при вырезке пластин для металлографического шлифа из сварного образца линию разреза проводили перпендикулярно сварному шву, и плоскость разреза содержала металл шва и зону термического влияния. Длина шва по контролируемой поверхности составляла (15÷20) мм. Для оценки межкристаллитной коррозии сварных соединений гравиметрическим методом определяли скорость коррозии ( $K_m$ ):

$$K_{\text{гл}} = \frac{87600 \cdot m}{S \cdot \rho \cdot t}, \quad (2.4)$$

где  $K_{\text{гл}}$  – глубинный показатель коррозии, мм/год;  $m$  – потеря массы образца, г;  $S$  – поверхность испытываемого образца, см<sup>2</sup>;  $t$  – продолжительность испытания, ч;  $\rho$  – плотность испытываемой стали, г/см<sup>3</sup>, 87600 – коэффициент перевода [116].

Погрешность определения скорости коррозии для испытываемых образцов размером 30÷40×10÷15 мм при толщине не более 7 мм составляет величину не более 0,02мм/год при доверительной вероятности 95%.

Образцы считались не выдержавшими испытание, если скорость коррозии сварного соединения более 0,5 мм/год, а также, если скорость корро-

зии сварного соединения не более 0,5 мм/год или околошовная зона, зона термического влияния, металл шва подверглись повышенной коррозии по сравнению с основным металлом. В сомнительных случаях производили металлографические исследования. Образцы считались не выдержавшими испытания, если средняя глубина межкристаллитной коррозии околошовной зоны или зоны термического влияния, или металла шва не менее чем на 30 мкм больше основного металла.

### ***2.3.5. Исследование селективного растворения сплавов в коррозионной среде***

Исследованию подвергались растворы, оставшиеся после гравиметрических экспериментов с нержавеющей сталью марки 12Х18Н10Т в 30 и 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Другие стали, например, 06ХН28МДТ в процессе гравиметрических экспериментов имели незначительное растворение, что затруднило определение количественных показателей растворившихся элементов в силу ограниченности чувствительности метода.

Исследования проводились с помощью спектрофотометра «Сатурн», принцип работы которого основан на переводе анализируемой пробы в атомарное состояние и последующем фотометрическом преобразовании оптической плотности атомных паров определяемого элемента в электрический сигнал, измеряемый стрелочным или самопишущим прибором. Количественное определение элементов осуществлялось по градуировочным характеристикам, полученным путем фотометрирования специально приготовленных градуировочных смесей.

Для исследования растворов с целью определения селективного растворения стали 12Х18Н10Т в серной кислоте спектрофотометр градуировали, используя стандартный образец легированной стали № С39. Содержание элементов в стандартном образце исследовалось в 23 лабораториях, общее значение усреднялось. (Свидетельство № 1193–77 по Гос. реестру мер и измерительных приборов СССР). Для приготовления градуировочной смеси использовали навеску стандартного образца весом 100 мг, которую растворяли в концентрированной серной кислоте (95,72 %) объемом 100 мл. При необходимости объем раствора многократно увеличивали с помощью дистиллированной воды с целью попадания в диапазон измерения спектрофотометра конкретного определяемого элемента.

### 2.3.6. Вакуумный метод определения содержания водорода в металле

Прибор для определения водорода методом безвлажного форвакуумного нагрева представляет собой реакционную трубку из плавленого кварца, в которую помещается анализируемый образец металла. Вакуум в приборе порядка  $(10^{-2} \div 10^{-3})$  мм рт. ст. создается форвакуумным насосом. Прибор периодически калибруется путем определения внутреннего объема его по известному объему и давлению, впускаемому в прибор газа, или по разности весов пустого и заполненного водой прибора.

Подготовленный, осушенный и обезжиренный образец помещается в реакционную трубку прибора. Прибор вакуумируется в течение 3 минут, а затем выдерживается в течение  $10 \div 15$  минут. Если за это время показания манометра не изменятся, то приступают к выделению из образца водорода. Для этого надвигают на реакционную трубку холодильник, а затем печь, предварительно нагретую до  $600 \div 650^{\circ}\text{C}$ . Эта температура поддерживается постоянной до конца проведения анализа содержания водорода в металле. Изменение давления в приборе фиксируется через 10 минут по разности уровней масла в манометре. При достижении постоянства давления печь сдвигается с реакционной трубки, а холодильник для ускорения охлаждения образца устанавливается против образца. После охлаждения образца записывается конечное давление и комнатная температура. Затем производится напуск воздуха в прибор, и образец извлекается из реакционной трубки и взвешивается. Содержание водорода в металле определяется по формуле:

$$H = \frac{(V_0 + \Delta V) \cdot P_H \cdot 100 \cdot 273}{760 \cdot 15,4 \cdot q \cdot (273 + t)} \cdot \left( \frac{\text{мл}}{100\text{г металла}} \right), \quad (2.5)$$

где  $V_0$  – объем прибора при нулевом давлении,  $\text{см}^3$ ;  $\Delta V$  – изменение объема при изменении давления (определяется с помощью поправочного графика),  $\text{см}^3$ ;  $P_H$  – давление в приборе после охлаждения, мм рт. ст.;  $q$  – вес образца, г;  $t$  – комнатная температура,  $^{\circ}\text{C}$ . Работы по определению содержания водорода в металле проводились в Научно–исследовательском институте химического машиностроения (НИИХИММАШ) г. Северодонецк.



### 2.3.7. *Исследование поверхности методами электронно-растровой микроскопии и электронной оже-спектроскопии*

Поверхности образцов были исследованы методами электронно-растровой микроскопии и электронной оже-спектроскопии с помощью сверх-высоковакуумного оже-микронзонда марки JAMP-10S фирмы JEOL [117]. Электронно-растровые исследования проводили при следующих параметрах электронно-оптической системы: ускоряющем напряжении электронной пушки 10 кВ (т.е. энергии первичного электронного пучка 10 кэВ), токе пучка  $2 \cdot 10^{-10}$  А, диаметре пучка 0,025 мкм. В режиме регистрации вторичных электронов изучали и фотографировали характерные участки поверхности каждого образца и выбирали характерные точки поверхности для последующего оже-спектрального анализа.

Оже-спектральные исследования проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ (энергии первичного электронного пучка 5 кэВ), токе пучка  $1 \cdot 10^{-6}$  А, диаметре пучка 0,1 мкм (меньший диаметр пучка первичных электронов способствует более точному определению фазового состава исследуемого участка поверхности). Регистрировали дифференциальные оже-спектры типа  $EdN(E)/dE$ . Регистрация осуществлялась с помощью энергоанализатора типа "цилиндрическое зеркало" при разрешающей способности по энергии оже-электронов  $\Delta E/E = 0,5\%$ , амплитуде модуляции напряжения на энергоанализаторе 4В (что соответствует амплитуде модуляции энергии оже-электронов 4 эВ), напряжении на каналотроне около 2,5 кВ, постоянной времени усилительного тракта 1 с. Оже-спектры записывали в автоматическом режиме с шагом 1 эВ с помощью компьютера и по программам фирмы JEOL. Элементный состав поверхностей исследуемых образцов анализировали по оже-спектрам этих поверхностей с помощью атласа стандартных оже-спектров [118]. Относительные концентрации элементов (С) в атомных процентах определяли по известной формуле:

$$C_i = 100 \cdot \frac{I_i / g_i}{\sum_{k=1}^n I_k / g_k} \quad (2.6),$$

где  $I_i$  – интенсивность дифференциальной оже-линии  $i$ -го элемента;  $g_i$  – фактор относительной чувствительности 1-го элемента;  $n$  – общее количество выявленных по оже-спектру элементов.

Профили концентраций элементов в поверхностных слоях каждого из образцов исследовали путем послойного распыления поверхностей этих образцов пучком ионов  $\text{Ar}^+$  и периодической регистрации и измерения интенсивностей оже-линий, характерных для выявленных элементов. Процесс распыления поверхностей осуществляли с помощью растровой ионной пушки с дифференциальной откачкой аргона. Поддерживали следующие параметры ионного пучка: энергию ионов  $2 \text{ кэВ}$ , ток пучка  $2 \cdot 10^{-6} \text{ А}$ , диаметр пучка  $3 \text{ мм}$ . При этих параметрах пучка скорость ионного распыления поверхности составляла около  $1,5 \text{ нм/мин}$ .

Профили изменения интенсивности оже-линий элементов по глубине  $h$  поверхностных слоев  $I_i = f(h)$  регистрировали в автоматическом режиме с помощью компьютера по программам фирмы JEOL. С помощью формулы (2.14) по указанным профилям интенсивности  $I_i = f(h)$  определяли профили концентрации элементов типа  $C_i = f(h)$ .

Таким образом, для каждого образца проводили:

- а) электронно-растровые исследования и фотографирование характерных участков поверхности;
- б) регистрацию полных оже-спектров в точках характерных поверхностных фаз, определение элементного состава поверхности в этих точках и расчет концентраций элементов;
- в) регистрацию профилей изменения интенсивности оже-линий элементов по глубине поверхностных слоев в точках исследуемых поверхностных фаз, по которым определяли профили концентрации элементов в поверхностных слоях исследуемых фаз.

## Выводы к главе 2

Таким образом, набор объектов, методов исследований и оборудования позволили авторам получить необходимую и достоверную экспериментальную информацию для разработки принципов прогнозирования коррозионного поведения конструкционных металлов и сталей, их электрохимического поведения, способов защиты в агрессивных средах в присутствии озона.

### Глава 3

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА НА КОРРОЗИЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучение коррозионно–электрохимического поведения металлов, являющихся основными легирующими элементами, дает дополнительную информацию о кинетике и механизме процессов, протекающих на границе металл–раствор, возможном их фазовом растворении, перспективах использования.

Исследование электрохимического поведения никеля обусловлено также тем, что из чистого никеля производится много деталей новой техники [120]. Он основной компонент значительного количества жаропрочных, в том числе рениевых сплавов, обрабатываемых электрохимическим способом, а также большого числа коррозионно–стойких сплавов [121–144], используемых в различных коррозионных средах.

Хром из–за своей высокой твердости, хорошей стойкости к износу, малому коэффициенту трения, высокой химической стойкости и исключительной коррозионной стойкости хром принадлежит к металлам, которые являются основными легирующими элементами сплавов [122].

Молибден широко применяют в качестве легирующей добавки в нержавеющих сталях, способствующей формированию пассивной пленки и повышающей стойкость к питтинговой коррозии. Он не подвержен водородному охрупчиванию и способен выдерживать тепловые и механические нагрузки, но азирование этих кислот заметно увеличивает скорость коррозии. Молибден находит широкое применение в химической и нефтехимической промышленности в виде чистого металла для прокладок и болтов, в изделиях, работающих в серной кислоте, в качестве термопар и вентилей.

Титан, как и многие другие достаточно дорогие конструкционные материалы в химической промышленности в целях экономии применяют в виде футеровки подложек, покрытий реакторов для органических реакций,

в качестве теплообменного оборудования, мешалок, подвесок, катодов и других рабочих элементов.

Алюминий и его сплавы в химической промышленности используют в основном при изготовлении оборудования для производства и хранения пероксида водорода, различных химикатов, в том числе уксусного альдегида, формальдегида, уксусной кислоты, ее ангидрида, четыреххлористого углерода, глицерина, сильно разбавленных или концентрированных азотной, серной кислот.

Железо как чистый металл редко используется в промышленности, в основном применяют низкоуглеродистые стали, которые корродируют в кислотах с меньшей скоростью, чем высокоуглеродистые. Низколегированные стали чаще всего применяют в качестве трубопроводов, теплообменников и легкозаменяемых, неосновных деталей производства, где нет высоких требований к чистоте продуктов.

Кобальт менее распространен и более дорог, чем никель, поэтому его чаще используют в виде добавок в сплавы против механических эрозий, в качестве режущих инструментов, работающих в агрессивных химических средах, для паровых вентилей, манометров, втулок, форсунок.

Цель данного раздела изучить влияние озона на анодное поведение никеля, хрома, молибдена, железа, титана, алюминия, железа и кобальта в кислых растворах, установить особенности действия озона на их коррозию и образование оксидных пленок с участием озона, перспективы использования в озонном синтезе.

### 3.1. Влияние озона на коррозию никеля

Коррозию никеля в кислых средах изучали многие авторы [123-128]. Полученные нами данные скорости коррозии  $K_m$  никеля в растворах серной кислоты (рис. 3.1) показали, она не большая и меняется незначительно при изменении концентрации кислоты, что хорошо согласно литературным данным. Такое поведение Ni хорошо объясняется с точки зрения теории электронной конфигурации d-переходных металлов, которые растворяются в водных растворах электролитов с образованием ионов переменной валентности и переходят в пассивное состояние за счет образования адсорбционно-химических связей атомов металла с кислородом воды или окси-

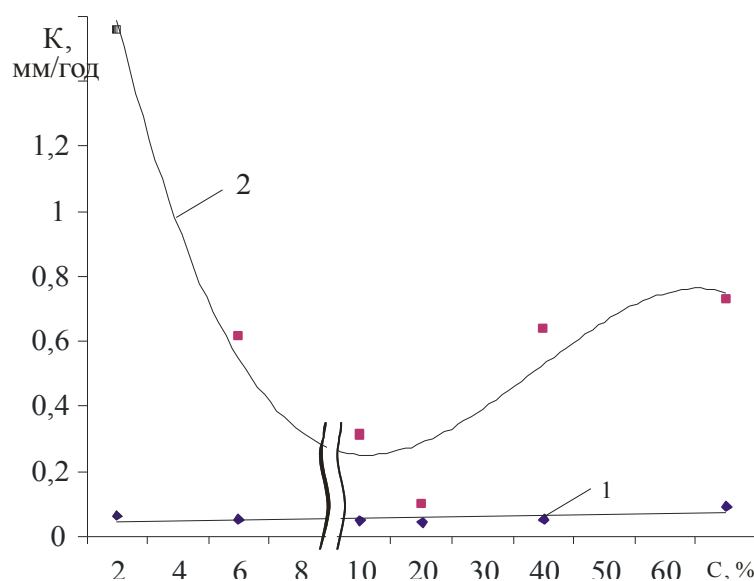


Рис. 3.1. Скорость коррозии Ni в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разных концентраций ( $C, \%$ ): 1 – естественная аэрация; 2 – озонирование раствора.

дов (гидрооксидов). Известно [127], что основной причиной снижения коррозии Ni во времени является адсорбция атомарного водорода на атомах, находящихся в полукристаллических положениях. Растворившийся в металле водород частично диссоциирован на протоны и электроны, а электроны способны заполнять вакансии d-уровня

атома Ni, которые обеспечивают хемосорбцию и пассивность металла. Соответственно, металл, содержащий достаточное количество водорода более не в состоянии хемосорбировать кислород и пассивироваться, т. к. у него заполнены d-уровни. Никель же содержит 0,6 электронных вакансий на один атом [128], поэтому он склонен к наводороживанию в кислых средах и при всех исследуемых концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  он не растворяется. При анодной поляризации (рис. 3.2, кривые 1) по мере стравливания поверхностного слоя металла, содержащего абсорбированный водород, скорость растворения возрастает.

Озон интенсифицирует коррозию никеля (рис. 3.1) и наиболее в 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , здесь наблюдается специфическое действие его на кинетику растворения (рис. 3.2а). Смещение потенциала коррозии  $E_{\text{кор}}$  невелико (0,10В), но оно приводит к аномальному росту скорости коррозии. В 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $K_{\text{м}}$  достигает минимума и равна 0,10 мм/год, а в растворах средних концентраций 30%÷40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $K_{\text{м}}$  на порядок выше, чем в неозонируемой среде. Потенциалы коррозии во всем диапазоне исследованных концентраций серной кислоты смещаются незначительно в положительную сторону, максимум на 0,15 В; этот факт определяет, прежде всего то, что озон в случае никелевого образца выступает не в качестве более сильного, чем ки-

слород деполаризатора катодного процесса, а скорее активатора катодной реакции, за счет распада озона и увеличения концентрации атомарного и молекулярного кислорода.

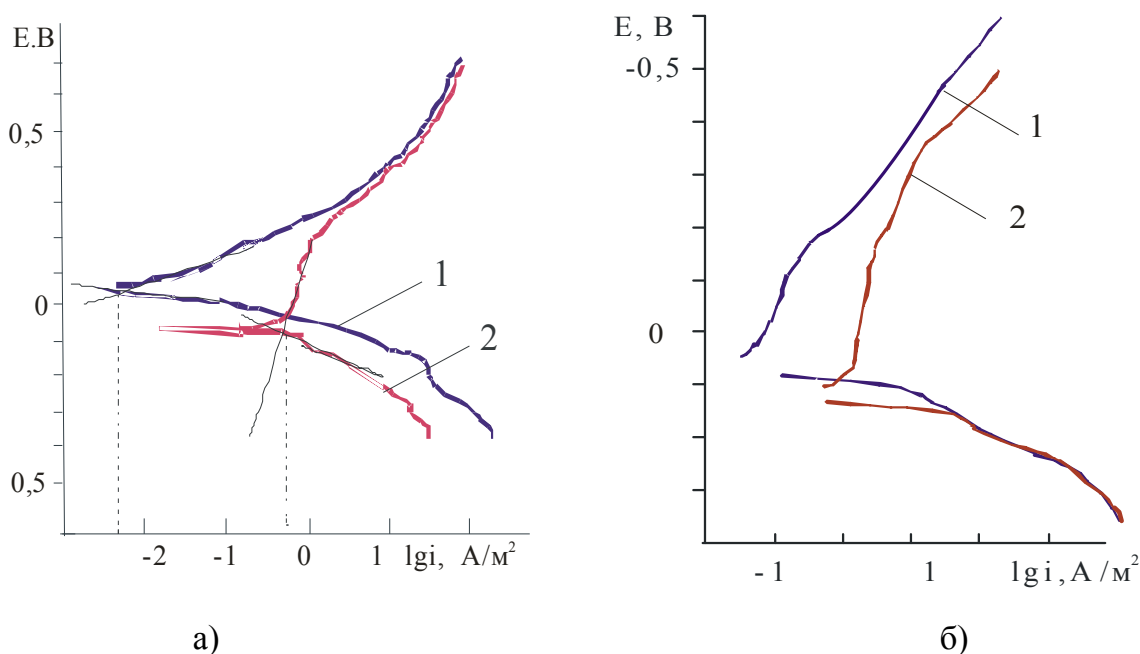


Рис. 3.2 Поляризационные кривые Ni в растворах:  
а) 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , б) 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
1 – естественная аэрация; 2 – озонирование раствора

Значения скорости коррозии Ni, полученные гравиметрическим методом  $i_{\text{кор}}(\text{гр})$  для аэрированных сред, имеют хорошую корреляцию с величинами рассчитанными из поляризационных кривых  $i_{\text{кор}}(\text{кр})$  (табл. 3.1), причем  $i_{\text{кор}}(\text{гр})$  немного больше  $i_{\text{кор}}(\text{кр})$ . Токовые показатели для озонируемых растворов  $i_{\text{кор}}(\text{кр})$  превосходят  $i_{\text{кор}}(\text{гр})$  в  $2 \div 10$  раз, что обусловлено увеличением скорости катодной реакции за счет перемешивания в озонируемых растворах барботажем газа, а также возможным растворением металла по химическому механизму [81, 129].

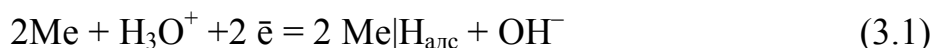
Согласно поляризационным кривым (рис. 3.2а, табл. 3.2) в 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  критический ток пассивации  $i_{\text{кр}}$  в пять раз ниже по сравнению с аэрируемыми растворами, ток растворения в пассивном состоянии  $i_{\text{п}}$  меньше в 3,5 раза (табл. 3.2). При значениях потенциалов выше  $-0,25 \text{ В}$  катодная кривая никелевого электрода в озонируемом растворе имеет излом, при этом тангентальный наклон ее изменяется с 0,06 до 0,15, что говорит о наличии дополнительной катодной реакции и смене лимитирующей стадии.

Таблица 3.1

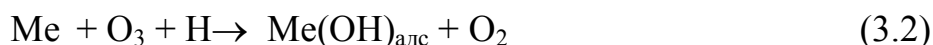
**Токовые показатели коррозии Ni в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E<sub>кор</sub>, t = 20°C, определенные по поляризационным кривым и гравиметрическим данным**

Концентрация C <sub>H2SO4</sub> , %	Аэрированная среда			Озонируемая среда		
	E <sub>кор</sub> , В	i <sub>кор</sub> (кр), А/м <sup>2</sup>	i <sub>кор</sub> (гр) А/м <sup>2</sup>	E <sub>кор</sub> , В	i <sub>кор</sub> (кр), А/м <sup>2</sup>	i <sub>кор</sub> (гр), А/м <sup>2</sup>
2	–0,001	0,05	0,05	0,068	2,20	1,42
5	–0,003	0,04	0,05	0,072	1,53	0,56
10	–0,010	0,02	0,04	0,100	1,22	0,28
20	–0,028	0,01	0,04	0,078	1,04	0,09
40	–0,035	0,06	0,09	0,183	1,24	0,23
70	–0,003	0,04	0,08	0,068	1,78	0,67

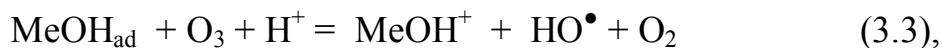
Согласно литературным данным [119] наклон 0,06 соответствует двухэлектронной реакции, типа:



При введении озона восстановление его в слабокислых растворах возможно с *образованием промежуточных гидроксид – радикалов*, концентрация которых мала, но будут они облегчать образование гидроксидной пленки:



и предопределять следующую химическую реакцию:



которая приводит к автокаталитическим реакциям. В результате усиливается растворение никеля и протекает оно по следующей цепочке реакций:



Полученные выводы согласуются с результатами работы [34], где высказана идея о том, что анодное растворение Ni в кислых растворах уско-



ряется ионами  $\text{OH}^-$  и результирующая скорость реакции определяется концентрацией ионов  $\text{OH}^-$ . Очевидно, что лимитирующей стадией становится реакция (3.5), тормозится переход второго электрона  $b_c=0,15$ . Авторами [46, 53] доказано, что соединение  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  не образуется на  $\text{Ni}$  электроде, а пассивационная пленка на  $\text{Ni}$  однородна в широкой области потенциалов и представляет собой фазы  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{NiO}(\text{OH})$  (гидратированная форма окислов).

Таблица 3.2

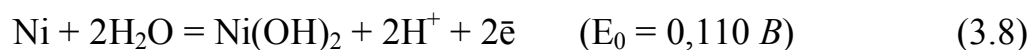
**Электрохимические параметры  $\text{Ni}$  в растворах серной кислоты разных концентраций,  $t = 20^\circ\text{C}$**

$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \%$	Критический потенциал пассивации, $E_{\text{кр.}}, \text{В}$		Критическая плотность тока пассивации $i_{\text{кр.}}, \text{А/м}^2$		Скорость растворения в пассивном состоянии $i_{\text{п}}, \text{А/м}^2$	
	аэрир.	озонир.	аэрир.	озонир.	аэрир.	озонир.
2	0,38	0,48	177,0	33,6	0,75	0,21
5	0,35	0,48	217,0	712,0	1,11	0,22
10	не пас.	не пас.	не пас.	не пас.	не пас.	не пас.
20	не пас.	не пас.	не пас.	не пас.	не пас.	не пас.
40	0,43	не пас.	699,0	не пас.	9,83	не пас.
70	0,35	0,53	163,0	469,0	134,0	417,0

С ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  воздействие  $\text{O}_3$  увеличивает значения критических параметров  $\text{Ni}$  (табл.3.2): в 5%-ных  $i_{\text{кр}}$  больше в три раза, по сравнению с неозонируемыми растворами, в 10% и 20%-ных растворах  $\text{Ni}$  не пассивируется, а при концентрации 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  озонирование растворов увеличивает  $i_{\text{кр}}$  и  $i_{\text{п}}$  в три раза. В результате проведенных исследований выявлено, что пассивность  $\text{Ni}$  проявляется в аэрируемых и в озонируемых растворах с концентрациями, до 5% и после 40% включительно.

На примере 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  рассчитаны кинетические параметры (табл. 3.3, рис. 3.2б) никелевого образца, согласно которым тафелевский наклон катодной кривой с введением озона изменяется с 0,12В до 0,23В. Затрудненность перехода электронов может быть связана с изменением толщины, проводимости оксидной пленки металла или с возникновением сложных хемосорбированных слоев. Катодный контроль остается преоб-

ладающим в растворении никеля, но в присутствии озона он выше. Для анодных поляризационных кривых тафелевский наклон практически не изменяется и равен 0,06 для всех исследованных сред, т.е. растворение никеля идет через двухэлектронные реакции:



Характерно, что при введении  $\text{O}_3$  анодный процесс тормозится, но увеличиваются критические токи пассивации. В результате этого переход металла в пассивное состояние происходит при более положительных потенциалах в сравнении с аэрированными растворами. Но надо учитывать, что при концентрации кислородсодержащего окислителя выше критической растворение металла обычно замедляется.

Таблица 3.3

**Кинетические параметры Ni, Cr, Mo в растворе 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t=20^\circ\text{C}$**

№	Параметры	Ni	Ni+O <sub>3</sub>	Cr	Cr+O <sub>3</sub>	Mo	Mo+O <sub>3</sub>
1	$a_c$	0,84	0,91	0,94	1,36	0,68	1,14
2	$b_c$	0,16	0,23	0,14	0,18	0,12	0,19
3	$a_a$	0,35	0,23	1,70	0,71	0,83	0,30
4	$b_a$	0,07	0,06	0,25	0,09	0,14	0,05
5	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	0,06	0,15	0,15	0,88	0,18	0,37
6	$i_{\text{кор}}, \text{А/м}^2$	0,07	0,96	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$9,85 \cdot 10^{-3}$
7	Катод. контроль, $C_k, \%$	70,75	80,13	35,61	65,70	45,02	78,92
8	Анод. контроль, $C_a, \%$	29,25	19,87	64,39	34,30	54,98	21,08

Это связывают с увеличением приповерхностного pH и с образованием на поверхности металла гидроксидных и оксидных соединений, тормозящих анодное растворение.

Для сравнения вклада кислорода и озона на коррозию никеля приведены поляризационные кривые в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при барботировании через

раствор воздуха, кислорода, озono-воздушной и озono-кислородной смесей (рис. 3.3), где видно, что скорость катодной реакции растет в зависимости

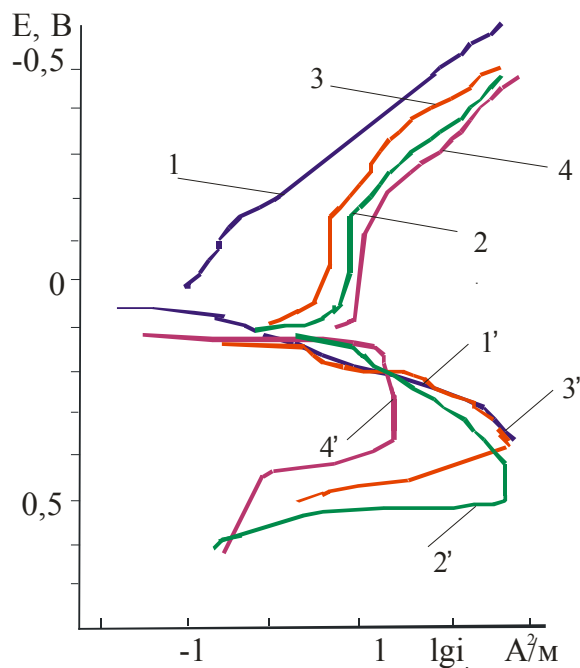


Рис. 3.3. Катодные и анодные кривые никеля в 10%  $H_2SO_4$  1 – аэрированная, 2 – кислород, 3 – озон ( $C=10^{-4}$  моль/л), 4 – озон ( $C=6 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

от барботируемого кислородсодержащего газа. При продувании раствора кислородом воздуха скорость катодной реакции возрастает на порядок, в основном можно считать за счет уменьшения толщины диффузионного слоя. В результате этого на катодной кривой (рис. 3.3, кривая 2) появляется небольшой участок предельного диффузионного тока. Присутствие озона в озono-воздушной смеси (рис. 3.3, кривая 3) приводит к росту катодных плотностей токов на 1,5 порядка по сравнению с раство-

ром естественной аэрации. Следовательно, непосредственно озон усиливает катодную реакцию на половину порядка  $i_{пр} = 0,5 A/m^2$ . Озono-воздушная смесь с концентрацией  $C_{O_3} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л при барботировании через раствор увеличивает концентрацию кислородсодержащего окислителя в растворе в 1,25 раз, а величину предельного диффузионного катодного тока в полтора раза. Дальнейшее шестикратное увеличение концентрации  $O_3$  до  $6,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л не дает соответствующего приращения величины предельного диффузионного катодного тока, что объясняется насыщением раствора озонem и кислородом.

Если принять механизм образования  $OH^-$ -ионов, то в этой области можно оценить их концентрацию

$$i_{пр} = (D_{OH^-} \cdot n \cdot F \cdot C) / \delta \quad (3.10)$$

где  $D_{OH^-} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  коэффициент диффузии [96],  $n=1$  – число электронов, участвующих в разряде одной молекулы окислителя,  $F = 96500$  – ко-

личество Кулонов,  $C$  – концентрация кислородсодержащего окислителя,  $\delta = 8 \cdot 10^{-3}$  см – эффективная толщина диффузионного слоя при перемешивании. Получаем концентрацию  $\text{OH}^-$  – ионов  $C_{\text{OH}^-} = 8,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л и хотя концентрация их мала, но они облегчают протекание анодных реакций на никеле, способствуя изменению и снижению защитных свойств пленки.

Никель, как и многие другие металлы (платина, железо, кобальт, хром, марганец), склонен к наводороживанию, он растворяет  $\text{H}_{\text{адс}}$  с образованием твердого раствора внедрения. Авторами [121] путем электрохимических и радиометрических измерений, а также методом поглощенного кислорода было определено, что при коррозии наводороженного Ni в начальный момент времени кислород преимущественно взаимодействует с водородом, диффундирующим из объема электрода, а растворение Ni заторможено. Скорость этого процесса определяется нестационарной диффузией водорода из объема металла к электродной поверхности. По мере удаления водорода из образца увеличивается скорость растворения никеля, происходит изменение его электрохимических свойств.

Если предполагать, что катодные процессы в озонируемых кислых средах обусловлены активным участием ионов водорода при восстановлении озона с образованием в приэлектродном слое гидроксид-ионов и пероксида водорода, то в присутствии озона наводороживание металлов должно снижаться. Для проведения эксперимента использовали предварительно наводороженные в деаэрированном растворе 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образцы Ni. Они помещались на 24 часа в озонируемый и аэрированный растворы 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после чего анализировались вакуумным методом на наличие водорода. Присутствие водорода в образцах составило  $100 \text{ см}^3$  на 1 кг металла в растворах без озона и  $20 \div 30 \text{ см}^3$  в озонируемой среде. Следовательно, процесс озонирования способствует взаимодействию озона с образующимся на поверхности металла атомарным водородом, т.е. водород является своеобразным электронным мостиком при восстановлении озона. Таким образом установлено, что озон в 3–4 раза снижает наводороживание Ni тем самым, ускоряя его растворение и этот эффект выше, чем с кислородом.

Наличие на поверхности активно растворяющегося металла слоя гидроксида также способствует восстановлению озона на поверхности, приводит к росту скорости распада, что проявляется увеличением плотности тока в

области активного растворения. В то же время в присутствии озона активное растворение никеля приводит к нарушению его поверхности и удалению из поверхностных слоев. Чем быстрее происходит обновление поверхности, тем больше удаляется водорода. В 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  скорость обновления поверхности практически в десять раз быстрее в озонируемой среде, чем в неозонируемой (рис. 3.1), что также приводит к снижению наводороживания. Большая гидрофильность поверхности Ni существенно уменьшает влияние состава и концентрации раствора на распределение потенциала в двойном электрическом слое, он активнее хемосорбирует кислород, тем самым, ускоряя коррозионные процессы, протекающие на поверхности металла. Следовательно, присутствие озона в кислой среде будет препятствовать проникновению водорода в металл.

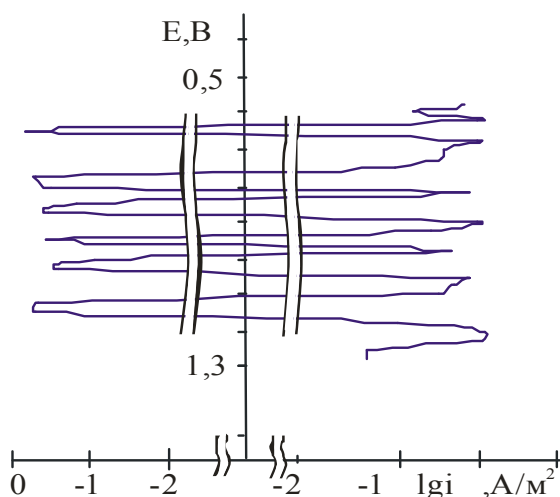


Рис. 3.4. Анодно-катодные колебания плотности тока на Ni в озонируемом растворе 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Необходимо отметить обнаруженные на Ni в 2 %-ных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3.4), а также на Cr и Mo (рассмотрено ниже) колебания в области предельного тока и Фладе-потенциала. Такие колебания некоторые авторы [122] связывают с образованием пленки, состоящей из соли сульфата металла и являющейся предвестником пассивации металла. Эта пленка является компонентом колебательного цикла, определяющего колебания тока в

области перехода от пассивного состояния к активному. Таким образом, причина этих колебаний, прежде всего, заключается в кратковременных изменениях толщины диффузионного слоя вследствие турбулентности электролита. С введением  $\text{O}_3$  амплитуда колебаний увеличивается, т.е. озон способствует нарушению целостности и без того еще не сформировавшейся пленки, тем самым, ухудшая пассивируемость Ni.

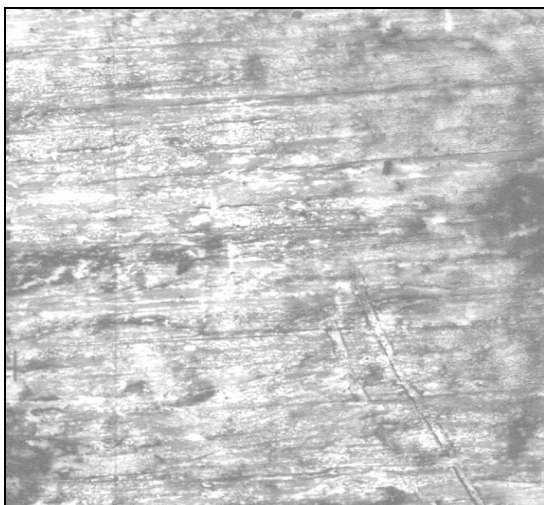
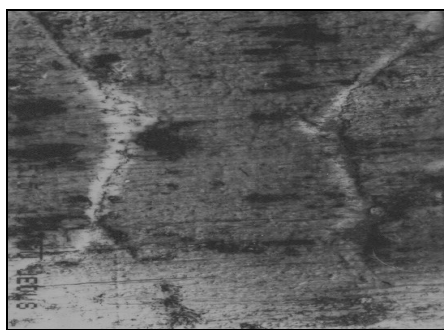


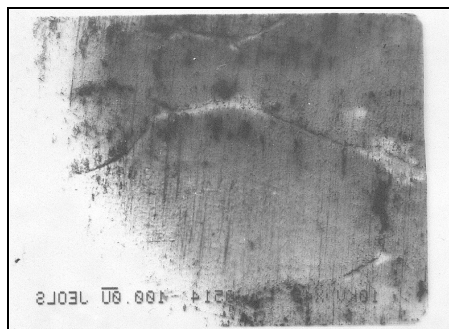
Рис. 3.5. Микроструктура никелевого образца после 24 часов пребывания в растворе 10%  $H_2SO_4$  (x300)

Образование поверхностных фаз рассматривали на примере образцов никеля в растворе 10%  $H_2SO_4$ . После барботирования воздухом раствора, поверхность никелевого образца была покрыта полосами скольжения и микроцарапинами (рис. 3.5), характерными для операций механической подготовки и доводки, без явно выраженных очагов химического травления. Поверхность образцов после 24 часов пребывания в озонируемом и не озонируемом растворах

существенно отличается. После барботирования озоном на поверхности отчетливо видны границы зерен, что является следствием интенсивного травления (рис. 3.6). Линии предварительной механической обработки практически стравлены. Имеются очаги интенсивной коррозии ячеистого типа (язвы). Очаги коррозии видны не только по границам, но и в центре зерен.



а)



б)

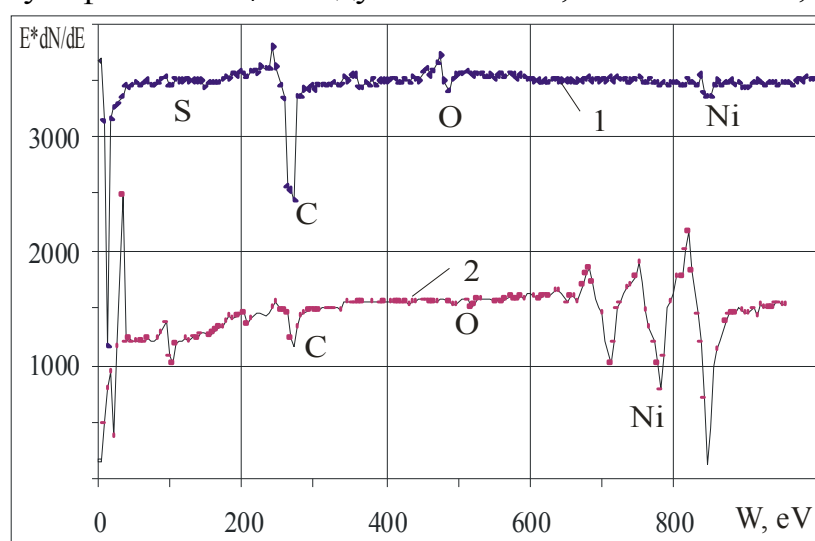
Рис. 3.6. Микроструктура никелевого образца после 24 часов пребывания в озонируемом растворе 10%  $H_2SO_4$  (x 450): а) зерно; б) граница раздела между зернами за пределами явных очагов коррозии

Для оже-спектральных исследований на сфотографированных участках (рис. 3.6) выбиралась характерные точки поверхности. В случае исходных образцов корродировавших в растворе 10% серной кислоты, точка

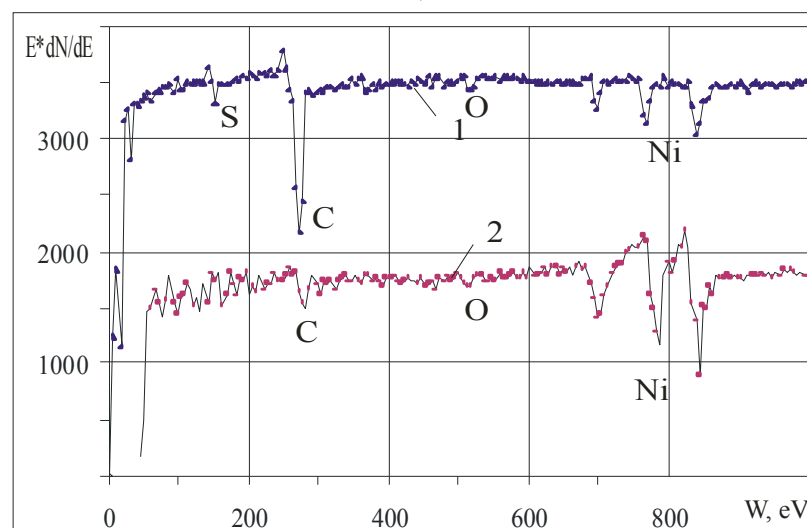


расположена между видимыми полосами скольжения. В случае барботирования озоном для образцов выделены следующие участки поверхности никеля: т. 1 – фаза зерна за пределами очагов явно выраженной коррозии; т. 2 – фаза в области очага коррозии; т. 3 – фаза границы раздела между зернами за пределами явных очагов коррозии.

В исходном образце на поверхности (рис. 3.7а), кроме никеля, присутствует кислород до 30% (атомные) и зафиксированы следы серы – до 1% и наличие ее на глубине до 45 нм, что очевидно связано с образованием оксида NiO и сульфата NiSO<sub>4</sub>. Следует отметить, что на никеле, как и других



а)



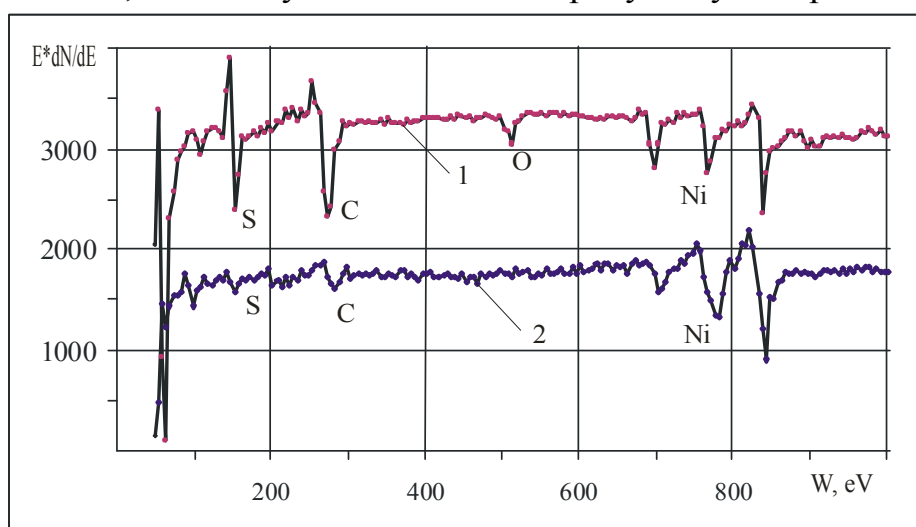
б)

Рис. 3.7. Дифференциальные оже–спектры поверхностных фаз никеля после 24 часов пребывания в растворе 10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кривая 1– исходная

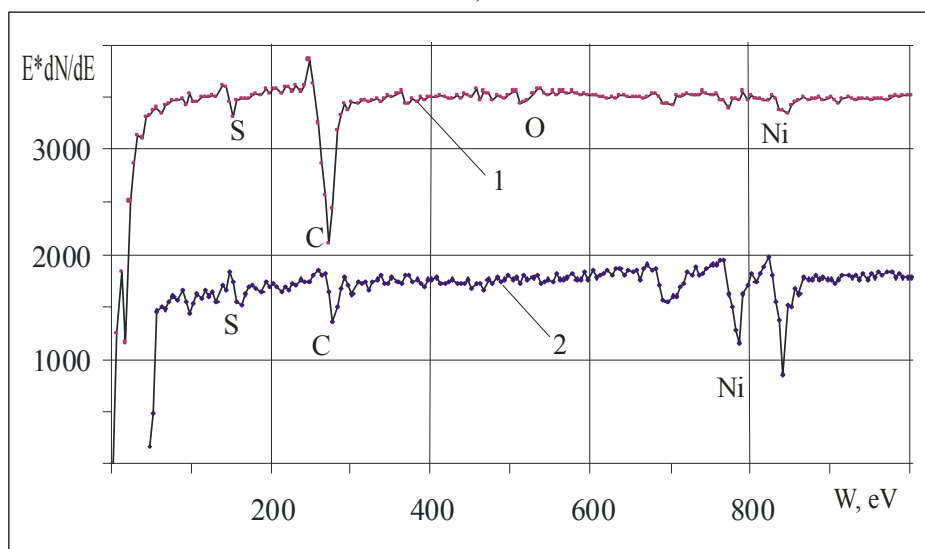


поверхность): а) естественная азрация (кривая 2 – на глубине 20 нм;  
 б) озонирование– фаза зерна (кривая 2 – на глубине 350 нм)

образцах в оже–спектрах, на поверхности находится углерод, что связано как со сложностью его удаления с поверхности при подготовке образцов, так и присутствием его в эксперименте, однако на глубине уже 20 нм существенно снижается его концентрация. Содержание кислорода также резко снижается, но на глубине 140 нм он присутствует порядка 1%.



а)



б)

Рис.3.8. Дифференциальные оже–спектры поверхностных фаз никеля после 24 часов пребывания в озонированном растворе 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

1 – исходная поверхность, 2 – на глубине 20 нм; а) в зоне очага коррозии,  
 б) – граница зерна, вне очага коррозии (кривая 2 – на глубине 350 нм)

Участок исходной поверхности никелевого образца соответствующий т. 1 – фаза зерна за пределами очагов явно выраженной коррозии (рис. 3.7б) имеет такое же содержание углерода, как и в неозонируемом растворе, однако кислорода меньше почти на половину порядка и во столько же раз выше присутствие серы. Наличие серы регистрируется на глубине 100 нм, а кислорода – 35 нм.

В т. 2 – фаза в области очага коррозии (рис.3.8а), снижено содержание углерода, что приводит к большему процентному содержанию никеля. К особенностям следует отнести очень высокое содержание серы и низкое до 10% кислорода. Однако его больше, чем в т. 1 и т. 3, причем для т. 3 в распределении (рис. 3.9) наблюдается небольшое увеличение концентрации кислорода на глубине (20÷30) нм, а затем спад до нуля на глубине (50÷60) нм. В то же время, как и в т.1 наоборот, концентрация кислорода резко уменьшается (в два раза), а затем его содержание меняется равномерно.

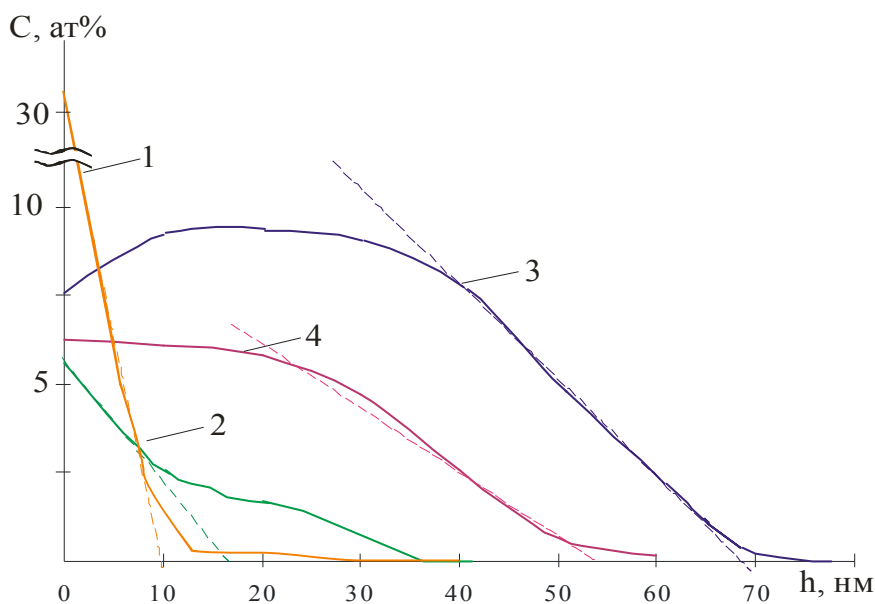


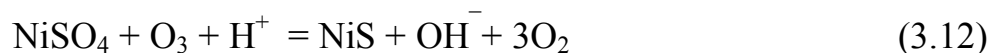
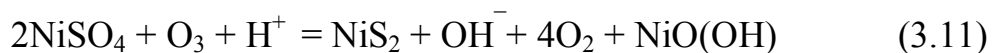
Рис. 3.9. Распределение кислорода по глубине Ni после 24 часов пребывания в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $t = 20^\circ \text{C}$ ). 1– аэрированный раствор; в разных точках поверхности озонируемого раствора: 2 – фаза зерна за пределами очагов явно выраженной коррозии; 3 – фаза в области очага коррозии; 4 – фаза границы раздела между зернами за пределами явных очагов коррозии

Фаза границы раздела между зернами (рис.3.8б) за пределами явных очагов коррозии – т.3 характерна сильным загрязнением углерода и даже

на глубине 350 нм он присутствует в больших количествах. Здесь сказывается деструктивное действие озона на любые примеси в среде, в результате чего наблюдается повышенное содержание углерода, особенно в зоне границы зерна. Можно отметить, что содержание серы на поверхности составило 1,4 атомных процентов, тогда как на глубине 25 нм ее концентрация достигала 12 %, а затем к 50 нм снова снижалась до 3%.

Из обзора литературы [59, 77, 108, 122, 123] вытекает, что в состав пленки в области предельного тока входит сульфат двухвалентного металла, а именно  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  уменьшается при увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Авторами [59] методом фотоэлектрической поляризации показано, что анодные пленки на Ni в кислом растворе (рН 1,6) при потенциалах активно–пассивного перехода представляют собой нестехиометрические полупроводниковые соединения переменного состава, в которых отклонение от стехиометрии и дефектная структура непрерывно изменяются с изменением потенциала.

В условиях озонирования и высокой скорости коррозии присутствие серы на поверхности никеля можно объяснить образованием сульфида никеля по реакциям:



Гидроксид никеля в реакции (3.11) при взаимодействии с серной кислотой может также образовать NiS. Скорость коррозии никеля в отсутствии озонирования составляет  $0,05 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а содержание серы на поверхности экспериментальных никелевых образцов составляет около 2% ат. В условиях озонирования скорость коррозии увеличивается до  $0,3 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а содержание серы – в среднем до 7% ат. Кроме того, оже–спектральный анализ показал, что атомарное соотношение никель/кислород близко к единице, что свидетельствует о том, что на поверхности никелевых образцов может регистрироваться сера, например, в составе сульфида никеля.

С целью подтверждения данной гипотезы были проведены термодинамические расчеты реакций (3.11, 3.12) по методике, предложенной в [130] с использованием исходных термодинамических данных, заимствованных из [131, 132]. Произведена качественная оценка реакций по вели-

чине  $\Delta G^0_T$ ,  $\Delta G_{T,P,a}$  и константе равновесия  $K_0$  и  $K_{T,a}$ , а также количественная оценка по величине равновесной степени превращения  $X_P$  и равновесной концентрации хемосорбирующегося газа  $C_P$ . Активности, в том числе и для смешанных электролитов, с одноименным ионом вычисляли по методу А.Б. Здановского [131]. Вероятность образования сульфидов никеля подтверждается термодинамическими расчетами, согласно которым вероятность реакций (3.11, 3.12) при стандартных условиях достаточно высока и составляет соответственно – 111, 8 и –117, 1 кДж/моль. Повышение температуры до 393 К приводит к снижению термодинамической вероятности протекания этих реакций в 7÷10 раз, одновременное повышение давления до 3 атм, превращает эти реакции в термодинамически неосуществимые.

Известно [124], что существенным недостатком никелевых сплавов является склонность их к межкристаллитной коррозии (МКК). Развитие МКК во многом определяется специфическими свойствами границ зерен и особенностями их атомной структуры. Согласно представлениям [125], примесные сегрегации по границам зерен должны перераспределять в межкристаллитных зонах электронную плотность, вызывая перенос части отрицательного заряда от атомов металла к примесным элементам и в конечном счете влиять на характер хемосорбционного взаимодействия поверхностных атомов металла на границе зерна с анионами агрессивной среды. Вероятно, что специфические особенности электронной структуры межкристаллитных зон, обогащенных атомами неметаллических примесных элементов, должны различно сказываться на стойкости границ зерен в различных областях потенциалов. При потенциалах перехода металла из активного состояния в пассивное, следует ожидать усиления хемосорбционного взаимодействия зернограницных атомов металла с пассивирующим кислородом, а, значит, повышения стойкости границ. Напротив, в конце пассивной области усиление сегрегантом хемосорбционного взаимодействия зернограницных атомов металла с анионами агрессивной среды должно способствовать избирательному растворению межкристаллитных зон.

При гравиметрических исследованиях образцов никеля нами отмечено интенсивное образование продуктов коррозии в виде черного рыхлого налета, поэтому были проведены потенциостатические исследования на никелевом электроде в озонируемой 10%  $H_2SO_4$  при потенциалах  $E$  от – 0,3В до 1,2В через 0,1В. Построены кривые (рис. 3.10) по точкам значений

плотностей токов при  $E = \text{const}$  в начальный момент времени и через 200 мин после начала эксперимента, когда устанавливались постоянные во времени токи. Для сравнения приведена потенциодинамическая кривая, снятая со скоростью развертки 0,4 мВ/с, по сути квазистационарная. Согласно полученным результатам видно, что в основном существенное различие наблюдается для анодных токов начиная с потенциала 0,3 В, когда достигнуты значения критических плотностей токов  $i_{\text{кр}} = 57,5 \text{ А/м}^2$ . Катодные токи практически не отличаются, т.е. скорости катодных реакций

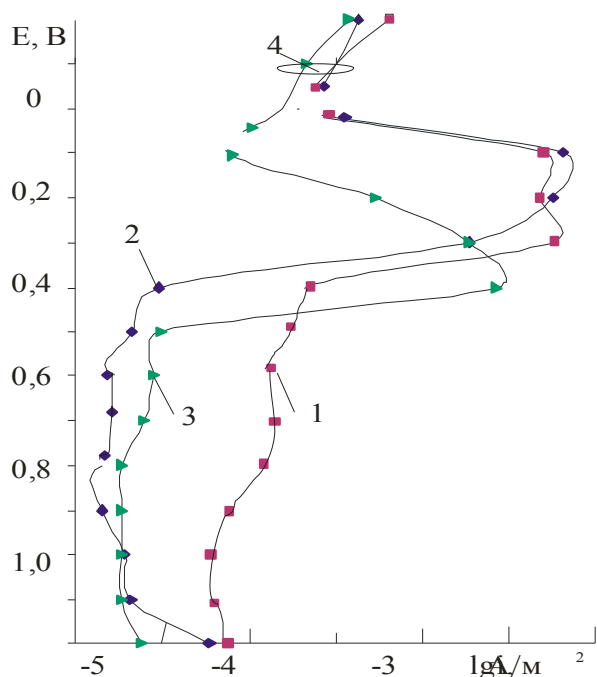


Рис. 3.10. Поляризационные кривые Ni в озонируемой 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- 1, 2 – потенциостатические; 1 – в начальный момент времени; 2 – через 200 мин;  
3 – потенциодинамическая кривая (скорость развертки 0,4 мВ/с)

видно, что первые 5÷10 мин анодный ток снижался при потенциалах (0,1÷0,3) В, т.е. уменьшалось растворение электрода. Возможно, согласно схемы (3.4÷3.6) за счет формирования на поверхности оксида  $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{адс}}$ , который изменяется со временем и растворяется, создавая условия для автокаталитических реакций и вызывая колебания плотности тока. Определено, что для потенциостатических кривых наклон анодной кривой со-

слабо ограничены диффузионными процессами. В работе [59] определено, что анодные пленки на Ni в кислом растворе (рН 1,6) при потенциалах активно–пассивного перехода представляют собой нестехиометрические полупроводниковые соединения переменного состава, в которых отклонение от стехиометрии и дефектная структура непрерывно изменяются с изменением потенциала.

При проведении экспериментов при потенциалах (0,0÷0,4) В (область активного растворения), электрод покрывался темным слоем оксида и особенно интенсивно при потенциале 0,1 В. Из рис. 3.11

ставляет 0,068, а для потенциодинамической 0,117, что свидетельствует о наличии разных лимитирующих стадий растворения никеля, в первом случае идут преимущественно реакции (3.4–3.6), во втором – (3.6–3.9). При переходе в пассивное состояние  $E = 0,4B$  различие в плотностях тока достигает порядка и устанавливается на значении  $i_{\text{пас}} = 0,22 \text{ A/m}^2$  через 45 мин, т.е. скорость образования пассивной пленки  $v = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ A/(m}^2 \cdot \text{с)}$ . Авторы [59] указывают на то, что на Ni электроде реализуется стадия химического растворения оксида Ni (3.10), за счет участия анионов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процессе нарушения пассивного состояния Ni:

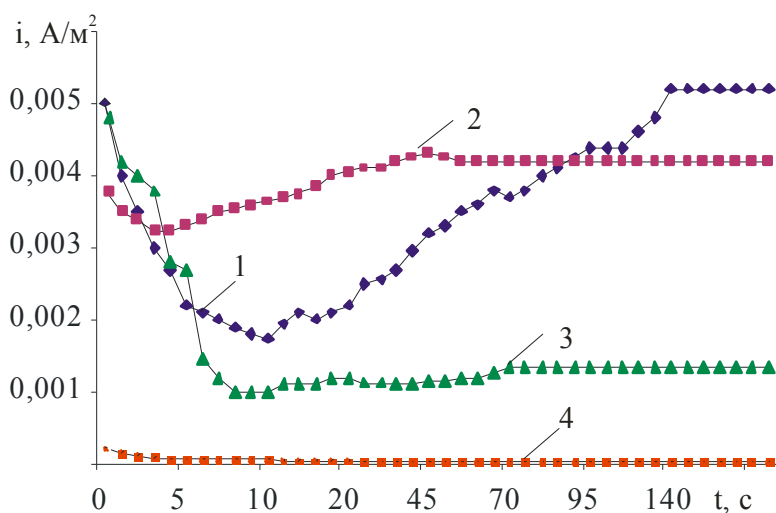
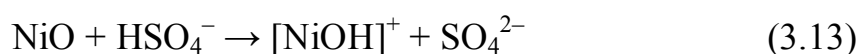


Рис. 3.11. Изменение плотности тока во времени на Ni электроде при  $E=\text{const}$  в озонируемой 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t=20^\circ \text{C}$ : 1 – 0,1 В; 2 – 0,2 В; 3 – 0,3 В; 4 – 0,4 В

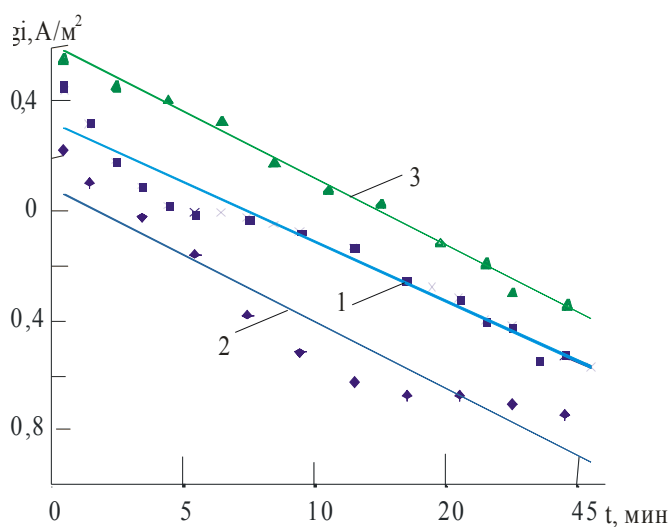


Рис. 3.12. Изменение логарифма плотности тока во времени на Ni электроде при  $E=const$  в озонируемой 10%  $H_2SO_4$ ,  $t=20^0 C$ : 1 – 0,4 В; 2 – 0,6 В; 3 – 0,8 В

При адсорбции–десорбции потенциалопределяющих ионов с ростом потенциала становится термодинамически возможным образование NiO (3.9), способным реагировать с анионами электролита (3.13), т.е. растворятся по химическому пути, что подтвердили исследования оптического спектра. Анодное окисление Ni протекает не путем окисления низших оксидов в высшие, а с участием металлического Ni и образованием оксидов непосредственно из металла. В результате устанавливаются кислотно–основные равновесия, которые определяют заряд поверхности оксида и состав оксидной пленки. При потенциале 0,3В уже нет роста плотности тока, т.е. скорость образования NiO становится определяющей реакцией в приэлектродном слое, т.к. ионизация водорода снижается и образование OH– групп затруднено. При дальнейшем росте потенциала до 0,6 В (рис. 3.12) идет улучшение пассивирующих свойств анодной пленки, о чем говорит снижение токов и это может быть прежде всего при ее утолщении, а также снижении пористости, но при  $E=0,8В$  видна тенденция к росту плотности анодного тока, что связано с активностью анионов электролита.

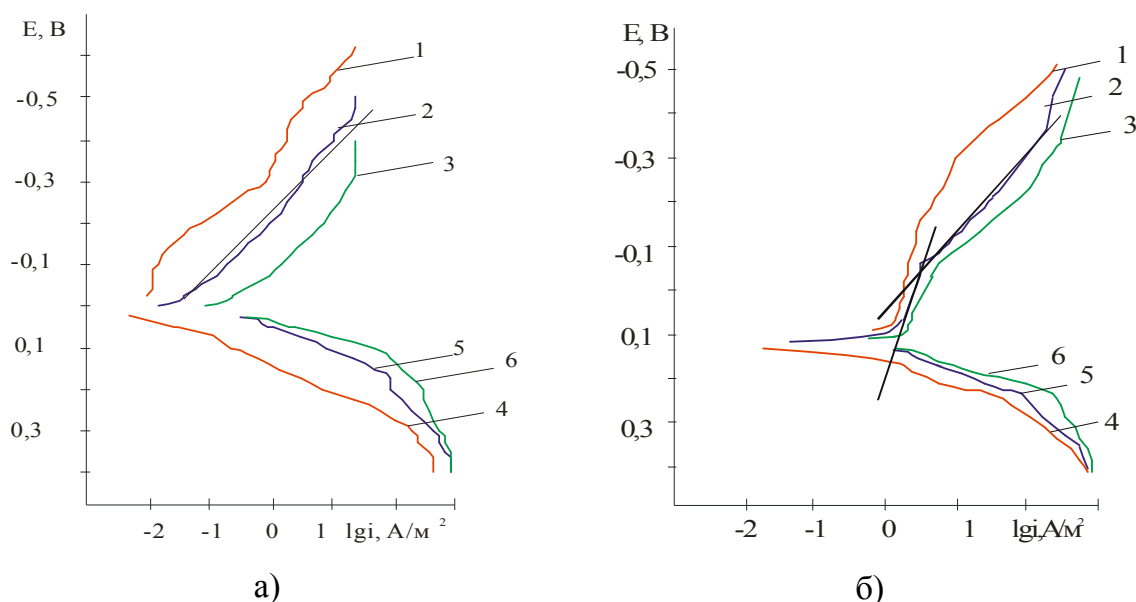


Рис. 3.13. Поляризационные кривые никеля в 10%  $H_2SO_4$  катодные (1,2,3), анодные (4,5,6) при разных температурах  $t^0 C$ :  $20^0$  – 1,4;  $40^0$  – 2,5;  $60^0$  – 3,6  
а) аэрированная среда; б) озонируемая среда



С повышением температуры происходит разрушение пассивирующих пленок, что ускоряет скорость коррозии никеля. В аэрированных растворах наклон тафелевского участка катодной кривой с повышением температуры не изменяется и составляет  $0,12B$  (рис. 3.13). Как показано в [126], кинетические параметры, полученные на свежей поверхности Ni при обычных температурах и на обычной поверхности электрода при повышенных температурах, отличаются незначительно, что указывает на общую природу обратимых электродных реакций в широкой области температур.

В озонируемых растворах наблюдается излом поляризационных кривых, который соответствует изменению лимитирующей стадии, связанный с восстановлением озона. Очевидно, что этот факт возможен только в том случае, когда различие в скоростях протекания реакций по отдельным стадиям невелико. Кроме того, катодный процесс восстановления озона протекает в диффузионном режиме, о чем говорит небольшой участок предельного тока и низкие значения энергии активации (рис. 3.14). Потенциал коррозии смещается в сторону отрицательных значений во всех исследуемых средах, на примере в 10%  $H_2SO_4$  (табл. 3.4) видно, что для озонируемых сред этот процесс протекает быстрее.

Таблица 3.4

**Потенциал коррозии Ni в 10%  $H_2SO_4$  при  $t = 40 \div 60^\circ C$**

Среда	$E_{кор.}, B$		
	$20^\circ C$	$40^\circ C$	$60^\circ C$
Аэрирование	0,032	0,028	0,012
Озонирование	0,101	0,078	0,063

Определено, что увеличение температуры и озонирование растворов значительно снижает коррозионную стойкость никеля. Например, введение озона в раствор 40%-ной  $H_2SO_4$  при  $20^\circ C$  снижает коррозионную устойчивость в 2,6 раза, а при  $60^\circ C$  – в 4,2 раза (табл. 3.5). Необходимо также отметить, что в данных условиях вместе с ухудшением коррозионной стойкости Ni при введении  $O_3$  увеличивается склонность к питтингообразованию, что можно связать с образованием в сернокислых растворах на поверхности металла серого оксида NiO, который хорошо растворим в ки-

слотах. В озонируемых растворах при гравиметрических исследованиях определили, что цвет оксида более насыщен и большей толщины.

Таблица 3.5

**Гравиметрические исследования Ni в 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Скорость коррозии $K_M, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$		Ускорение растворимости	
	аэрирование	озонирование	за счет озона	за счет температуры
20	0,097	0,248	2,6	1,6 (аэрир)
60	0,156	0,654	4,2	2,6 (озонир)

Озон способствует образованию NiO, однако за счет плохой адгезии и увеличения толщины приводит к его отслаиванию. Как показали эксперименты, это происходит в первую очередь на углах, а затем и на остальной поверхности образцов. В местах отслаивания на ребрах образцов происходит равномерная коррозия, а на гранях образуются питтинги.

Озонирование 10%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> снижает эффективную энергию активации как катодного, так и анодного процессов по сравнению с аэрируемыми растворами и, таким образом, стимулирует коррозионные процессы (рис. 3.14). Дополнительную локальную энергию активации коррозионных процессов система получает за счет распада озона в приэлектродном слое, минимальные значения  $Q_a$  достигаются вблизи  $E_{\text{кор}}$ .

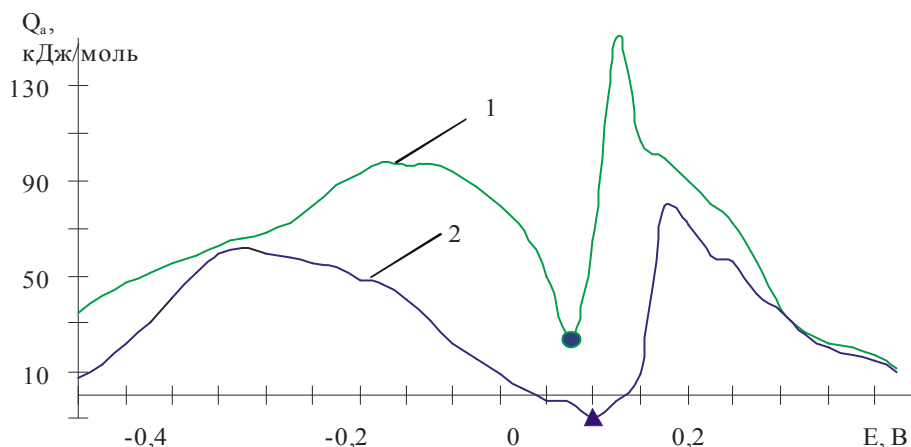


Рис. 3.14. Зависимость кажущейся энергии активации  $Q_a$  от потенциала Ni электрода в 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1 – аэрация, 2 – озонирование (● и Δ –  $E_{\text{кор}}$ )

Таким образом, влияние озона в кислой среде на коррозию никеля характеризуется:

- увеличением скорости растворения во всем диапазоне концентраций серной кислоты и активным растворением границ зерен;
- смещением потенциала коррозии положительнее, т.е. в область активного растворения;
- специфическим действием на кинетику растворения – одной из стадий восстановления озона является его реакция с водородом или протоном, с образованием активных форм кислорода  $\text{HO}^{\bullet}_{\text{адс}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в результате чего может изменяться состав приэлектродного слоя и повышается pH;
- снижением в 3–4 раза наводороживания, за счет взаимодействия его с водородом, диффундирующим из объема металла и растворением гидридов на поверхности;
- колебаниями плотности тока, которые свидетельствуют об изменениях в адсорбционном слое и оксидных пленках.

### 3.2. Влияние озона на коррозию хрома в кислой среде

Хром относится к металлам, которые легко пассивируются в окислительных средах с изменением отрицательного потенциала на положительный. В отличие от Ni скорость растворения Cr существенно зависит от pH, с ростом которого анодные кривые смещаются к более отрицательным потенциалам [133]. Пассивность Cr обусловлена образованием на поверхности металла фазовой пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [134, 135]. При анодной поляризации Cr в кислой среде могут протекать одновременно несколько процессов: химическое и электрохимическое растворение Cr с образованием ионов переменной валентности [135, 136], катодное восстановление ионов водорода и растворенного в электролите кислорода [113] и образование на Cr пассивирующих слоев [129]. Поэтому анодные поляризационные кривые, построенные по результирующим токам, представляющим собой сумму анодного и катодного токов, не отражают истинной кинетики растворения Cr.

Скорость коррозии хрома в растворах серной кислоты достигает максимального значения в 10%-ном растворе (рис. 3.15) и далее постепенно снижается с увеличением концентрации  $H_2SO_4$ , что соответствует данным [2, 135] и для других кислородсодержащих окислителей.

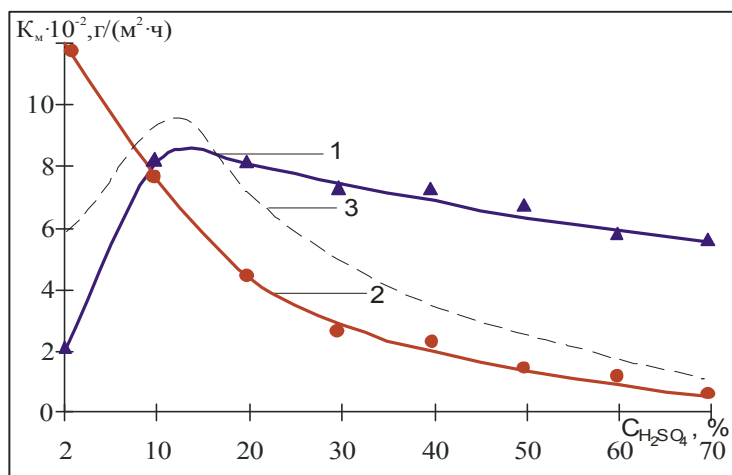


Рис. 3.15. Скорость коррозии Cr в растворах  $H_2SO_4$ : 1 – свободная аэрация, 2 – озонируемые растворы, 3 – коэффициент активности иона  $H^+$

Пунктиром на рис. 3.15 приведена зависимость активности ионов водорода от концентрации растворов серной кислоты и очевидна корреляция ее с кривой 1 – скоростью растворения хрома в средах с естественной аэрацией. Видно, что при концентрациях кислоты до 15 % растворение хрома определяется активностью ионов водорода, тогда как в присутствии озона в большей степени – восстановлением  $O_3$ .

Поляризационные кривые хрома в кислых средах характеризуются наличием области активного растворения при достаточно отрицательных значениях потенциала коррозии  $E_{кор}$ , критического потенциала пассивации  $E_{кр}$  и большим критическим током пассивации  $i_{кр}$  (табл. 3.6).

Согласно полученным поляризационным кривым хрома (рис.3.16) в озонированных растворах серной кислоты разных концентраций ( $C_{H_2SO_4}$ ), можно отметить, что в 2%-20%  $H_2SO_4$  критический потенциал пассивации  $E_{кр}$  смещается положительнее на 0,075 В (табл.3.6), так же как и в неозонируемой среде. Плотность критического тока в присутствии озона только в 10% $H_2SO_4$  и в 70%  $H_2SO_4$  выше, чем в аэрированных растворах что, связано, прежде всего, с изменением катодных токов в суммарной поляризационной кривой. С увеличением концентрации озонированных растворов

сужается область активного растворения и токи растворения  $i_{\text{п}}$  в пассивном состоянии хрома снижаются, максимальное значение  $i_{\text{п}}$  в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [52].

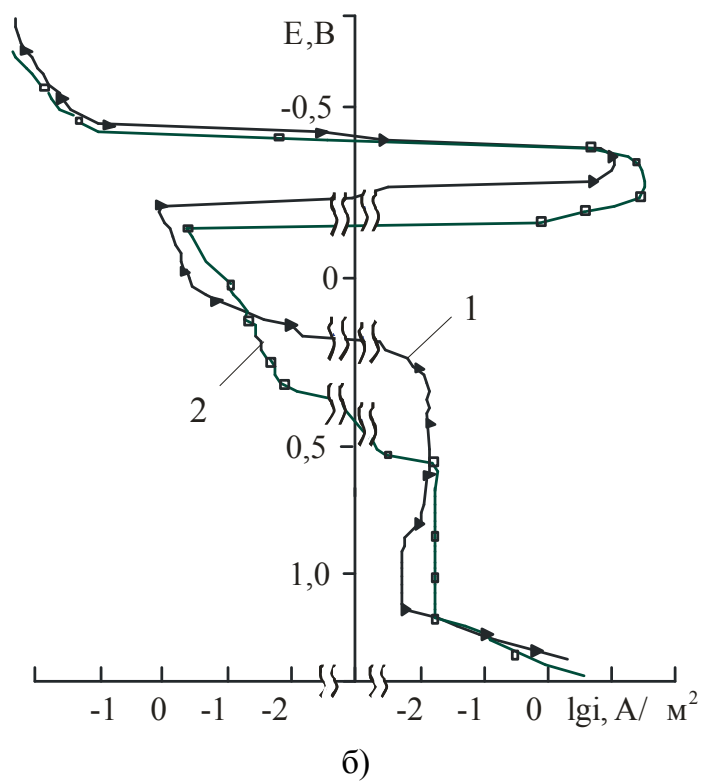
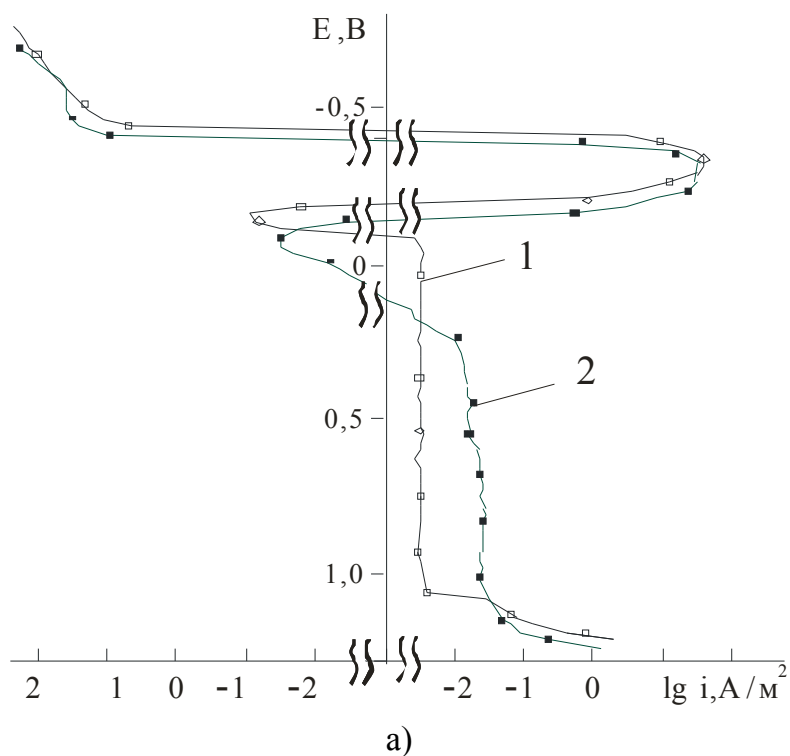


Рис. 3.16. Поляризационные кривые хрома в 2% (1) и 10%  $H_2SO_4$  (2):  
а) – аэрированная среда, б) – озонируемая

Таблица 3.6

**Электрохимические параметры Cr в растворах серной кислоты разных концентраций при  $t = 20^\circ C$**

$C_{H_2SO_4}, \%$	Критический потенциал пассивации, $E_{кр.}, B$		Критическая плотность тока пассивации $i_{кр.}, A/m^2$		Скорость растворения в пассивном состоянии $i_p \cdot 10^{-2}, A/m^2$	
	аэрирование	озонирование	аэрирование	озонирование	аэрирование	озонирование
2	-0,350	-0,350	24,6	11,9	1,35	1,27
5	-0,325	-0,325	34,7	17,4	1,89	0,40
10	-0,325	-0,300	40,0	60,4	2,60	2,37
20	-0,275	-0,275	57,4	27,7	1,46	1,65
40	-0,275	-0,275	50,1	25,3	1,41	1,58
70	-0,275	-0,250	9,5	38,3	1,95	1,43

Потенциалы коррозии  $E_{кор}$  хрома в растворах серной кислоты (рис. 3.17а) устанавливаются на значениях, положительнее потенциала н.в.э., однако в начальный момент времени погружения образцов в растворы фиксируются отрицательные величины  $E_{кор}$ , т.е. сначала хром активно растворяется с водородной деполяризацией. Определено, что скорость электрохимических процессов на электроде  $dE/dt$  первые (10÷15)мин после погружения образцов максимальная для 70%  $H_2SO_4$ , порядка 0,20 мВ/с и устанавливается наиболее положительное значение  $E_{кор}$ . Для 20%  $H_2SO_4$  – 0,14 мВ/с, 10%  $H_2SO_4$  – 0,10 мВ/с, а для 2%  $H_2SO_4$  – 0,05 мВ/с. Наиболее устойчивое во времени значение потенциала коррозии хрома достигается в 2%  $H_2SO_4$ .

Изменение во времени потенциала коррозии хрома в растворах серной кислоты в присутствии озона (рис. 3.17б) показывает, что  $E_{кор}$  существенно положительнее, чем в средах естественной аэрации. Скорости установления потенциала коррозии изменяются: 70%  $H_2SO_4$  – 0,03 мВ/с, 20%  $H_2SO_4$  – 0,25 мВ/с, 10% – 0,33 мВ/с, 2%  $H_2SO_4$  – 0,57 мВ/с. Наиболее устойчивое значение  $dE/dt$  для хрома достигается в 70%  $H_2SO_4$ , где меньшая раствори-

мость озона. Максимальное положительное значение  $E_{\text{кор}}$  достигается в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где максимальна активность ионов водорода, тогда как в растворе естественной аэрации  $E_{\text{кор}}$  минимальное по сравнению с другими концентрациями кислоты. Если изменяется потенциал, следовательно, изменяется энергетическое состояние поверхности и, соответственно, скорости приэлектродных реакций, или поменяется лимитирующая стадия.

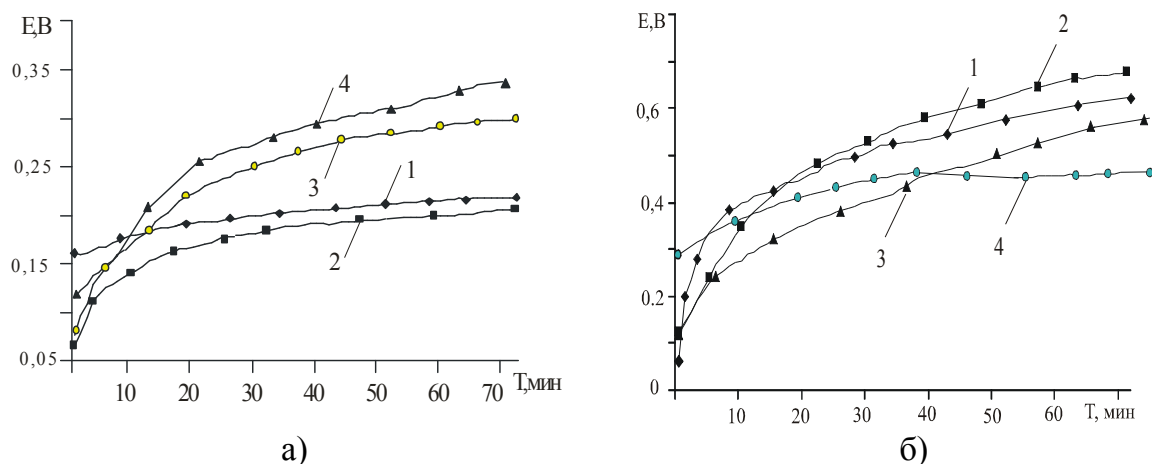


Рис. 3.17. Потенциал коррозии Cr в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
1 – 2%, 2 – 10%, 3 – 20%, 4 – 70%; а) аэрация, б) озонирование

Таким образом, снижение растворимости озона с ростом концентрации серной кислоты и изменение активности  $\text{H}^+$  являются основными факторами изменения  $dE/dt$ , в то же время заметно усиление катодных процессов, за счет восстановления кислорода, образованного при распаде озона. При достижении потенциала, обеспечивающего прочность связи, достаточного для проявления хемосорбционным кислородом тормозящего действия, активное электрохимическое растворение практически полностью прекращается. Большая часть атомов металла из-за высокого сродства к кислороду блокируются кислородом окислителя. Хром начинает растворяться по законам, свойственным растворению в пассивном состоянии с малыми скоростями коррозии, описанным в [45].

Вблизи стационарного потенциала, который устанавливается не менее чем через час, рассчитывали кинетические параметры коррозии (табл. 3.2). Можно отметить, что введение озона в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  изменяет параметры: катодные  $a_c$ ,  $b_c$  – растут, а анодные  $a_a$ ,  $b_a$  – снижаются.

В 5%–10%–ных растворах серной кислоты образуется «катодная петля» с максимальным значением плотности тока  $i=0,1 \text{ A/m}^2$  (рис. 3.16, кривые



1). На всех кривых четко выражена пассивная область с плотностью токов, близкой к  $0,15 \text{ A}/\text{m}^2$ . В литературе неоднократно отмечалось [96, 116], что в водном растворе серной кислоты анодная  $i$ ,  $E$ -кривая на  $\text{Cr}$ , измеренная от потенциала свободной коррозии, характеризуется наличием области потенциалов, в которой протекает катодный ток – «катодная петля» данная область потенциалов находится в пределах  $-0,24 \div -0,10 \text{ В}$  [50].

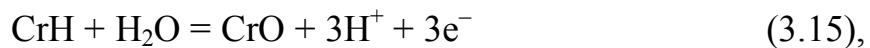
Введение озона существенно увеличивает "катодную петлю" с максимальными значениями плотностей токов до  $1 \text{ A}/\text{m}^2$ , она регистрируется на поляризационной кривой хрома при скорости развертки  $0,4 \text{ мВ}/\text{с}$ . Выход тока в катодную область отсутствует при скорости развертки  $10,0 \text{ мВ}/\text{с}$ , а также при регистрации кривых от  $E_{\text{кор}} \approx 0,6 \text{ В}$  в отрицательном направлении. Следовательно, процесс образования "катодной петли" лимитируется подводом дополнительного количества окислителя и необратимыми реакциями в приэлектродном слое.

Скорость растворения  $\text{Cr}$  существенно зависит от  $\text{pH}$ , с ростом которого анодные кривые смещаются к более отрицательным потенциалам. Зависимость потенциала полной пассивации  $E_{\text{п.п}}$  от логарифма концентрации кислоты имеет излом при концентрации  $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ . В более разбавленных растворах  $dE_{\text{п.п.}}/d\lg C_k = 0,24 \text{ В}$ , а в  $10 \div 40\%$ -ной кислоте  $\approx 0,10 \text{ В}$ . Это объясняется большей легкостью образования пассивной пленки в более разбавленной кислоте, т.к. в растворе выше содержание кислорода. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [58, 106], что позволяет сравнивать их с кривыми в случае присутствия озона.

Для определения влияния на хром непосредственно озона были сняты кривые в присутствии кислорода, озono-кислородной смеси и азота в  $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3.18). При барботаже азота регистрируется самая широкая область активного растворения, поскольку идет активное восстановление водорода. Известно [137], что процесс дегидрировании пленки (3.14) приводит не только к активации поверхности хромового электрода, но при этом исчезает подслой  $\text{CrH}$ :



и возможно образование неустойчивого оксида  $\text{CrO}$  основного характера



который химически растворяется в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . В присутствии озона в области активно–пассивного перехода возможна реакция:

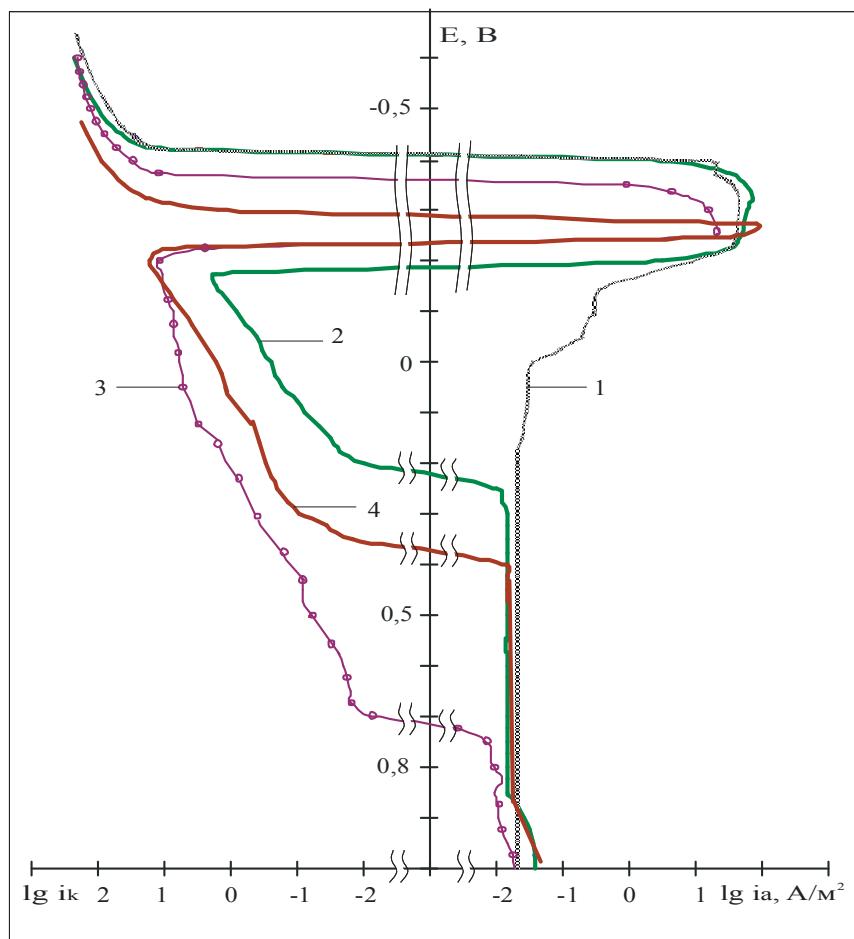
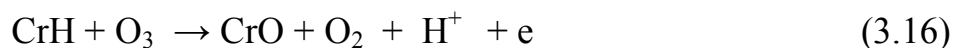


Рис. 3.18. Поляризационные кривые Cr в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$  при барботаже через раствор газов: 1 –  $\text{N}_2$ , 2 –  $\text{O}_2$ , 3 –  $\text{O}_3$ , 4 –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,1 моль/л)

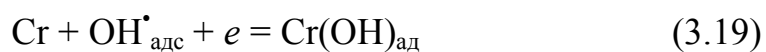
В результате значения критической плотности тока пассивации немного ниже, чем в растворах с кислородом. Небольшое сужение активной области в присутствии озона, соответственно, происходит за счет присутствия активного кислорода, который образуется при распаде озона, что хорошо подтверждается подобным электрохимическим поведением с участием пероксида водорода (0,1 моль/л) в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3.18, кривая 4). Область активного растворения на поляризационных кривых в присутствии пероксида водорода узкая и исчезает при активном перемешивании среды, однако критические токи пассивации остаются высокими.

Исходя из полученных поляризационных кривых, можно отметить, что в присутствии окислителей основное различие их в ходе (рис. 3.18) – "катодная петля". Авторами [115] с помощью анализа спектра импеданса Cr-электрода было установлено, что катодный ток (катодная петля) связан с процессом выделения водорода. Наклон линейного участка кривой растворения Cr до  $\text{Cr}^{+2}$  равен 0,120 В. При потенциалах более положительных, чем –0,40 В, становится возможным окисление на Cr ионов  $\text{Cr}^{+2}$  до  $\text{Cr}^{+3}$ , вследствие чего нарушается линейная E,  $\lg i_{\text{Cr}^{3+}}$ -зависимость. Наклон кривой растворения Cr до  $\text{Cr}^{+3}$  составляет 0,070 В [138]. Существует и другое объяснение появления катодных токов на Cr [133] – вначале на поверхности металла образуется пленка Cr/CrH/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>гидр. За счет процесса интеркаляции в гидратированный оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> внедрено некоторое количество ( $\lambda$  « 1) ионов H<sup>+</sup>, благодаря чему оксид имеет n-тип проводимости. Далее при потенциале границы обратимости (E<sub>гоп</sub>) наступает дегидрирование пленки: исчезает подслоя CrH и  $\lambda$  уменьшается до 0. Пленка становится однослойной, состоящей из оксида Cr (III), обладающего p-типом проводимости. При этом на границе Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реализуется n–p-контакт, обладающий вентильным действием, т. е. резко затрудняющим протекание анодного процесса. Катодный процесс протекает беспрепятственно, благодаря чему и появляются области катодных токов на кривых. Повышение потенциала после E<sub>гоп</sub> сопровождается новым процессом: в пленке, состоящей из гидратированного Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наблюдается появление Cr (VI), доля которого, достигает до 0,10÷0,15 [133-139]. Именно этот процесс приводит к возврату n-типа проводимости и к соответственному новому изменению знака тока, то есть катодный ток, снова сменяется анодным. При дальнейшем повышении потенциала тип проводимости пленки не изменяется, и на ней свободно протекают как анодные, так и катодные процессы.

Известно [134], что активация растворения хрома наблюдается в 0,05м H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и кислородсодержащих анионов, например, анионы MnO<sub>4</sub><sup>–</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2–</sup>. Это ускорение авторы связывают с электровосстановлением кислородсодержащего окислителя на поверхности хрома с образованием OH<sup>–</sup> – ионов и разрядом H<sup>+</sup> – ионов. В растворе 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> пероксид водорода восстанавливается до воды через образование OH<sup>–</sup><sub>адс</sub>:



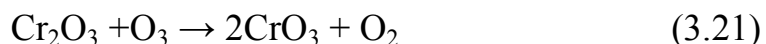
катодный процесс протекает беспрепятственно. Высокая окислительная способность озона позволяет настолько увеличить скорость катодной реакции, что навязывает металлу более положительный потенциал, чем в присутствии кислорода и пероксида водорода. Образующийся при распаде озона атомарный кислород реагирует с ионом  $\text{H}^+$  и может образовать  $\text{OH}^\bullet_{\text{адс}}$  и соответственно  $\text{Cr}(\text{OH})_{\text{ад}}$ :



или



Полученные результаты подтверждают предположения, во-первых – об участии ионов водорода в катодном процессе восстановления озона и, во-вторых – об изменении во времени под действием озона оксидной пленки на хrome. Адсорбированный на активных центрах кислород  $\text{CrO}_{\text{ад}}$  может брать участие в образовании оксида. Действие озона, как пассиватора коррозии, сводится к притоку электронной плотности к поверхностным атомам металла и окислению его до высших валентностей. При этом скорость образования защитной пленки больше чем, скорость ее растворения;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  окисляется до более высоких валентностей при анодной поляризации. Это окисление вызывает постепенный переход от пассивного до транспассивного состояния. При потенциале 0,7 В на поверхности электрода происходит восстановление неактивных форм кислорода, а непосредственно озона, но не на самой поверхности, а на уже образовавшемся оксидном слое:



Таким образом, состав пассивных пленок на хrome изменяется, даже если потенциал находится все еще в пассивной области, на что указывает изменение  $E_{\text{кор}}$  во времени, который в озонируемых сернокислых растворах смещается все в более и более положительную сторону. Увеличивается выход токов в катодную область по сравнению с аэрируемыми раство-

рами до 30 раз, следовательно, пассивирующая пленка утрачивает свои вентильные свойства.

На Cr также как и на Ni обнаружены гармонические анодно–катодные колебания в области предельного тока и Фладе–потенциала. Если на Ni колебания зафиксированы только в 2%-ных растворах  $H_2SO_4$ , то на Cr подобные колебания присутствовали во всем диапазоне исследованных концентраций, но больше проявляются в слабо концентрированных растворах с введением озона. И если для никеля такие колебания больше связаны с формированием и изменением гидроксидной пленки, то на хrome вероятнее всего – с гидродинамическими условиями в приэлектродном слое, за счет реакций (3.20, 3.21), когда происходит локальное изменение в строение приэлектродного слоя и резкую смену плотностей токов катодных или анодных.

При исследованиях температурной зависимости поведения хрома (табл. 3.7, 3.8, рис. 3.19), как и в работах [139, 140], подтверждается закономерное увеличение критического тока пассивации  $i_{кр}$  и скорости растворения хрома в пассивном состоянии  $i_{п.}$  С повышением температуры уменьшается и степень влияния озона за счет снижения растворимости его в  $H_2SO_4$ . При температуре  $60^0C$  в аэрируемых растворах происходит приращение веса исследуемых образцов (табл. 3.9), в результате образования на активной незапассивированной поверхности металла оксигидроксида хрома, который резко тормозит процесс растворения Cr и имеет бóльший объем:



Таблица 3.7

**Электрохимические параметры Cr в 10% $H_2SO_4$  при  $t = 20 \div 60^0C$**

Потенциал пассивации, $E_{п.}, B$			Критическая плотность тока пассивации $i_{кр.}, A/m^2$			Плотность тока в пассивной области $i_{п.}, A/m^2$		
$20^0C$	$40^0C$	$60^0C$	$20^0C$	$40^0C$	$60^0C$	$20^0C$	$40^0C$	$60^0C$
-0,33	-0,25	не пас.	40,0	133,0	не пас.	0,026	0,029	не пас.
-0,30	-0,25	не пас.	42,1	131,0	не пас.	0,075	0,079	не пас.

Таблица 3.8

**Потенциал коррозии Cr в 10%  $H_2SO_4$  при  $t = 20 \div 60^0C$**

Среда	$E_{\text{кор.}}, B$		
	$20^{\circ}C$	$40^{\circ}C$	$60^{\circ}C$
Аэрированная	-0,23	-0,31	-0,32
Озонируемая	0,66	0,65	0,56

Таблица 3.9

**Гравиметрические исследования Cr в 40%  $H_2SO_4$  при разных температурах**

Температура, $t^{\circ}C$	Среда	Скорость коррозии, $K_m, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Озонир./аэрир.	60/20
20	аэрирование	0,0030	1,1	0,8
	озонирование	0,0033		
60	аэрирование	-0,0023	2,4	1,7
	озонирование	0,0056		

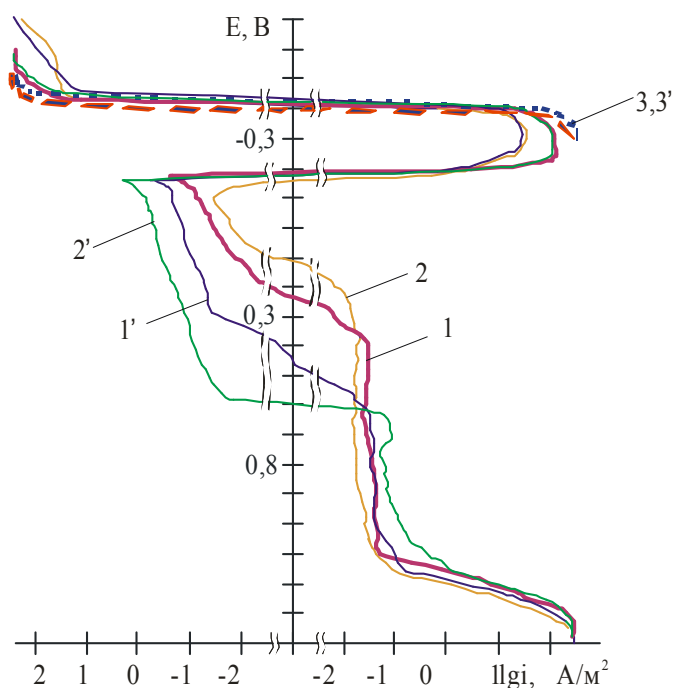


Рис. 3.19. Поляризационные кривые Cr в 10%  $H_2SO_4$  при разных температурах:  
1,1' –  $20^{\circ}C$ ; 2,2' –  $40^{\circ}C$ ; 3,3' –  $60^{\circ}C$ .  
1,2,3 – аэрированные,  
1',2',3' – озонируемые растворы

Введении  $O_3$  в сернокислые среды практически не изменяется  $i_{кр}$  для Cr,  $i_{п}$  – увеличивается примерно в 3 раза с увеличением температуры до  $40^{\circ}C$  (табл. 3.7),  $v_c$  и  $v_a$  в присутствии озона мало изменяются, скорость коррозии немного увеличивается. При  $60^{\circ}C$  очень высокие критические токи пассивации и при низкой скорости развертки приводят к сильному растворению образца и насыщению раствора продуктами коррозии. При  $60^{\circ}C$  исчезает "катодная петля",  $E_{кор}$  устанавливается на значении  $-0,385 B$ , что определяет основную катодную реакцию – восстановление во-

дорода. Потенциал пассивации  $E_{п}$  с ростом температуры стремится в область положительных значений как в аэрируемых, так и в озонируемых

средах, причем введение  $O_3$  смещает  $E_n$  более в положительном направлении,  $E_{кор}$  – в аэрируемых и озонируемых средах смещается в область отрицательных значений (табл. 3.8). У Cr, в отличие от других металлов, с

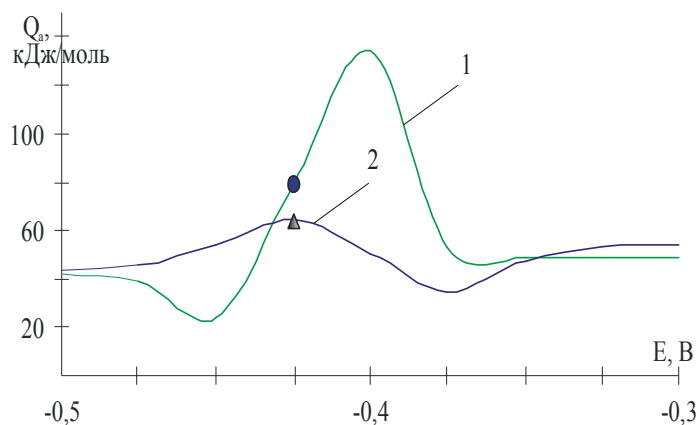


Рис. 3.20. Зависимость кажущейся энергии активации  $Q_a$  от потенциала Cr электрода в 10%  $H_2SO_4$ : 1 – аэрируемый, 2 – озонируемый раствор (● и Δ –  $E_{кор}$ )

увеличением температуры потенциал коррозии облагораживается.

При барботировании  $O_3$  в  $H_2SO_4$  при температурах  $60^\circ C$  за счет значительного смещения  $E_{кор}$  в положительную сторону в озонируемых растворах гидрид хрома растворяется до  $Cr^{3+}$ , и процесс этот не замедляется, хотя и остается небольшим (табл. 3.7), что согласуется с данными работы [141].

При умеренных температурах ( $20 \div 40$ )  $^\circ C$  скорость образования пассивирующего оксида  $Cr_2O_3$  выше скорости анодного растворения Cr, однако при  $t \geq 40^\circ C$  в нестационарных условиях последний процесс не проходит до конца. Подтверждается это гравиметрическими экспериментами (табл. 3.9). Без наложения внешней поляризации при  $E > E_n$  на поверхности Cr образуется тонкий, плотно прилегающий к поверхности оксид трехвалентного хрома  $Cr_2O_3$ , обеспечивающий устойчивое пассивное состояние Cr в данных условиях. Например, в озонируемых растворах 40%  $H_2SO_4$  хром весьма стоек во всем диапазоне исследованных озонируемых средах, однако скорость коррозии хоть очень незначительно, но увеличивается, а с ростом температуры до  $60^\circ C$   $K_m$  возрастает почти в два раза.

Расчет эффективной энергии активации хрома вблизи потенциала коррозии (рис. 3.20) показывает, что по сравнению с аэрируемыми растворами введение озона затрудняет катодный процесс, существенно увеличивая перенапряжение водорода, но облегчает анодный процесс ионизации металла.



Таким образом, озонирование кислых сред приводит:

- к снижению скоростей коррозии хрома, начиная с концентрации 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , способствует протеканию термодинамически возможной реакции с образованием  $\text{Cr}(\text{OH})_{\text{ад}}$ ;
- к сужению области активного растворения хрома, за счет присутствия активного кислорода, который образуется при распаде озона;
- к участию ионов водорода в процессе восстановления озона и изменению во времени оксидной пленки на хrome под действием продуктов его восстановления, при достижении потенциала, обеспечивающего прочность связи, достаточного для проявления хемосорбционным кислородом тормозящего действия, активное электрохимическое растворение практически полностью прекращается;
- к действию озона, как пассиватора коррозии за счет притока электронной плотности к поверхностным атомам хрома и приводит к постепенному окислению его до высших валентностей;
- к восстановлению при потенциалах  $E_{\text{кор}} \geq 0,7 \text{ В}$  непосредственно озона, но не на самой поверхности, а в ее уже образовавшемся оксидном слое, за счет чего состав пассивных пленок на хrome изменяется, даже если потенциал находится все еще в пассивной области, пассивирующая пленка утрачивает свои вентильные свойства;
- к колебаниям плотностей токов за счет изменений гидродинамических условий в приэлектродном слое.

### 3.3. Влияние озона на коррозию молибдена

Имеется широкий спектр литературных данных о коррозионном поведении молибдена, но они неоднозначны и сложны [55, 69, 70, 71]. Известно [70], что по своему сродству к кислороду молибден превосходит не только железо и никель, но и хром. Молибден устойчиво пассивен при потенциалах, отвечающих активному состоянию поверхности всех трех металлов, и подвергается перепассивации при значительно меньшем потенциале, чем хром.

Согласно поляризационным кривым (рис. 3.21а), в неозонируемом растворе 2%-ной серной кислоты на молибдене отрицательнее 0,0 В идет

активно процесс выделения водорода. Растворение происходит путем электрохимического окисления соединений Мо (III) в Мо (VI) с последующим химическим растворением. Как и в работах [55,64] нами определено, что тафелевский  $b$  наклон кривой равен 0,06 и вклад химического растворения является преобладающим ( $i_{\text{хим}} \gg i_{\text{эл}}$ ). При повышении анодных потенциалов доля электрохимической реакции становится соизмеримой и начинает превышать над химической реакцией, что соответствует появлению ступеньки и анодного тафелева участка с  $b=0,12B$ . В озонируемой среде, согласно кривой 2, рис. 3.21б, выделение водорода идет на 0,23 В отрицательнее, что соответствует изменению рН в приэлектродном слое на четыре единицы, что возможно за счет образования на поверхности  $\text{OH}^\bullet$ . На катодной кривой 1 (рис. 3.21а) присутствует небольшой участок предельной плотности тока восстановления кислорода  $i_{\text{пр}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ A/m}^2$ , тогда как с озоном он протяженностью около 0,5 В и характеризуется высокими плотностями тока ( $i_{\text{пр}} = 10^{-4} \text{ A/m}^2$ ). Пассивность молибдена схожа с пассивностью хрома и также изначально обеспечивается слоями адсорбционной природы.

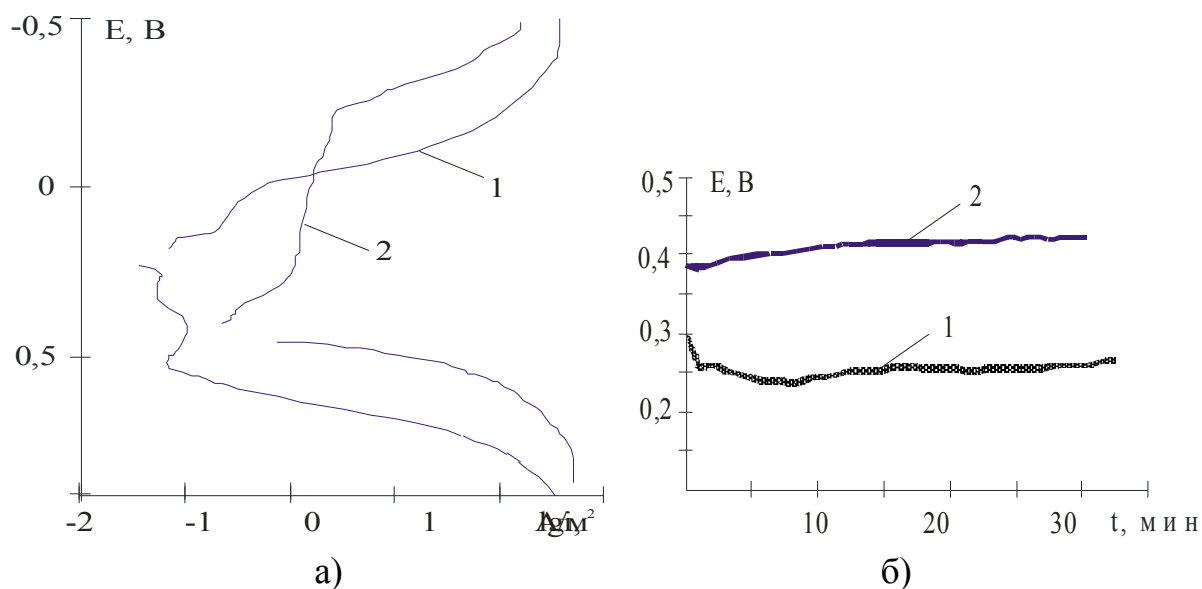


Рис. 3.21. Электрохимические характеристики Мо в 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

- а) поляризационные – катодные (кривые 1, 2) и анодные (кривые 3, 4);  
 б) изменение  $E_{\text{кор}}$  во времени; 1,3 – аэрированные, 2,4 – озонируемые растворы

Экспериментальные данные показали, что при  $20^\circ\text{C}$  молибден весьма стоек в озонированных растворах серной кислоты (табл. 3.10). С увеличе-

нием концентрации растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 2% до 20% скорость коррозии Мо уменьшается на два порядка, а далее с ростом концентрации до 70% — на порядок увеличивается. Например, в наиболее агрессивной среде 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  скорость коррозии в как в условиях свободной аэрации, так и в озонируемых растворах составляет соответственно 0,008 и 0,003  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , что соответствует 3 баллам коррозионной стойкости в аэрированных растворах, и 2 баллам в озонируемых по 10-ти балльной шкале. Таким образом, озон способствует снижению скорости коррозии молибдена.

Таблица 3.10

**Значения скорости коррозии  $K_m$  молибдена в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t=20^\circ\text{C}$**

Условия	$K_m, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$					
	Концентрация растворов $\text{H}_2\text{SO}_4$					
	2%	5%	10%	20%	40%	70%
аэрирование	0,137	0,064	0,010	0,003	0,008	0,036
озонирование	0,103	0,041	0,008	0,002	0,003	0,012

Согласно [66] потенциал коррозии Мо ( $E_{\text{кор}} = 0,2 \text{ В}$ ) малочувствителен к атмосфере и частоте вращения электрода, это свидетельствует о том, что  $E_{\text{кор}}$  определяется в основном состоянием оксидных фаз на его поверхности, а не восстановлением кислорода. Анодное поведение Мо в значительной степени определяется рН электролита. С ростом рН потенциал коррозии смещается в отрицательном направлении  $dE_{\text{кор}}/dpH \approx 43 \text{ мВ}$ . С введением озона потенциалы коррозии  $E_{\text{кор}}$  молибдена для всех концентраций кислоты смещаются в положительную сторону на  $(0,10 \div 0,20) \text{ В}$  (рис. 3.22). Значения  $E_{\text{кор}}$  с озоном становятся практически одинаковыми и устанавливаются на уровне  $0,42 \text{ В}$ , т. е. растворение контролируется кислородно-озоновой деполяризацией (табл. 3.2). Озон стимулирует протекание коррозионного процесса в начальный момент времени с последующим его замедлением и способствует облагораживанию потенциала молибдена, выступая тем самым в роли пассиватора коррозионного процесса. Скорость установления стационарного потенциала коррозии растет с ростом концентрации озонируемого раствора, что подобно и для растворов естественной аэрации и практически не достигает постоянной величины.

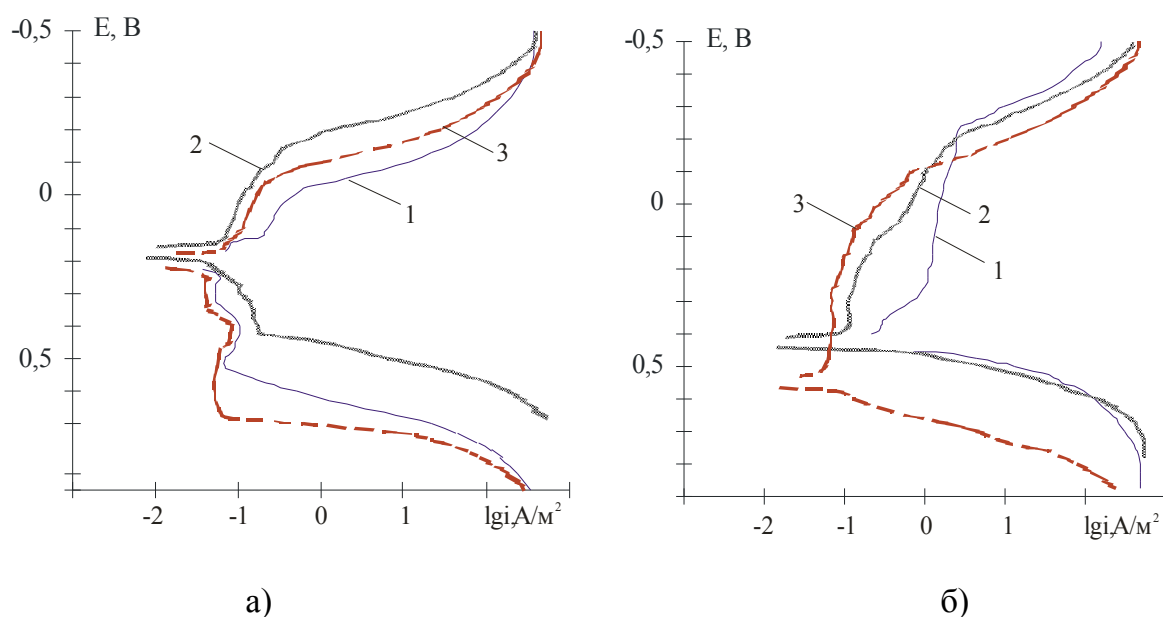


Рис. 3.22. Поляризационные кривые Мо в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 – 2%, 2 – 10%, 3 – 70%;  
а – аэрируемые, б – озонируемые растворы

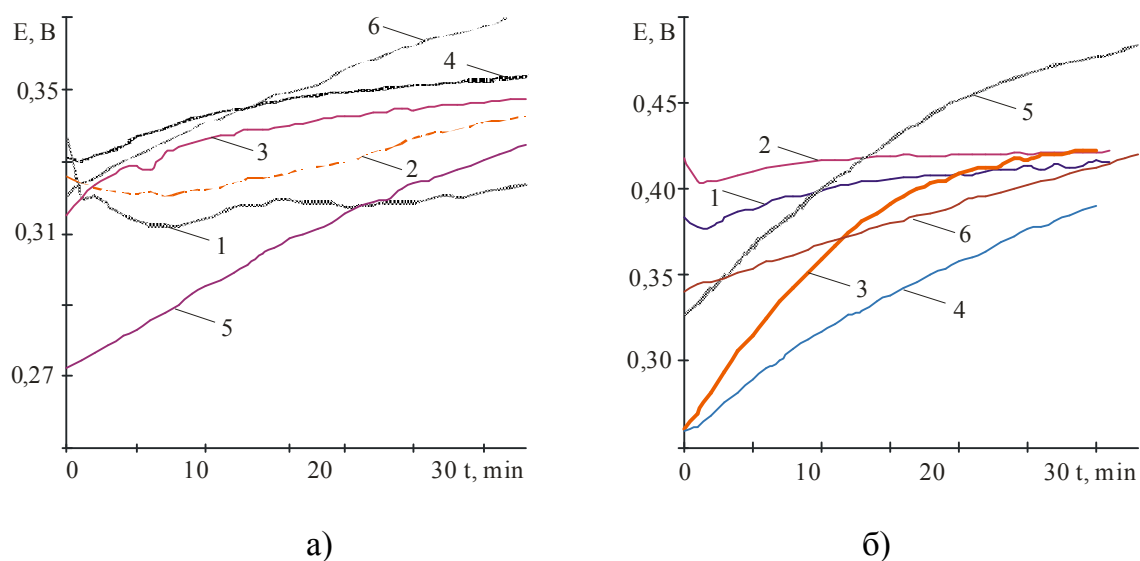


Рис. 3.23. Изменение потенциала коррозии Мо во времени в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разных концентраций,  $t=20^\circ\text{C}$ : 1 – 2%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 20%; 5 – 40%; 6 – 70%;  
а) аэрируемые; б) озонируемые растворы

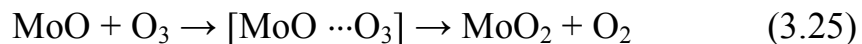
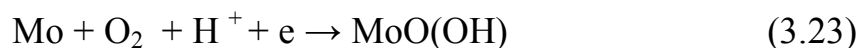
Влияние озонирования на электрохимическое и коррозионное поведение Мо имеет двойкий характер: с одной стороны озонирование увеличивает в 2÷4 раза критический ток пассивации (табл. 3.12), с другой стороны снижает скорость коррозии в 1,5÷3 раза (табл. 3.10) по сравнению с аэрированными сернокислыми растворами. На анодных поляризационных кри-

вых молибдена (рис. 3.23) не наблюдается области перехода к предельным токам, которая характерна для железосодержащих сплавов. Подобные участки появляются обычно при образовании на поверхности металла трудно-растворимых солевых слоёв. В ходе экспериментов при анодной поляризации молибдена мы отметили, что образующиеся на поверхности, визуальнo наблюдаемые темно-синие фазовые оксидные пленки, которые не обладают значительными защитными свойствами. Высокие выходы по току при растворении Мо и низкие при образовании оксидных слоев свидетельствуют о протекании активного процесса по механизму перепассивации при потенциалах положительнее  $0,3\text{ В}$  и с повышением pH токи возрастают. Авторами [66], определено, что при pH равным 2 и  $E$  положительнее  $-0,59\text{ В}$  поверхность Мо покрыта оксидом  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ , что возможно имеет место и в нашем случае. Вычисленные из поляризационных кривых электрохимические параметры Мо (табл. 3.11, рис. 3.23) свидетельствуют о том, что кинетика ионизации Мо зависит от pH, а растворенный газ слабо влияет на кинетические параметры. Современные представления в области растворения металлов [81] характеризуют механизм химического растворения как процесс, протекающий через стадии комплексообразования металла с компонентами раствора. В качестве таких комплексообразователей могут выступать кислород и озон:

Таблица 3.11

**Электрохимические параметры Мо в растворах серной кислоты разных концентраций при  $t = 20^0\text{ C}$**

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4},$ %	Критический потенциал пассивации, $E_{\text{кр.}}, \text{В}$		Критическая плотность тока пассивации, $i_{\text{кр.}}, \text{А/м}^2$		Скорость растворения в пассивном состоянии $i_{\text{п}}, \text{А/м}^2$	
	азриров.	озонир.	азриров.	озонир.	азриров.	озонир.
2	0,18	—	0,07	не пасс.	0,07	—
5	0,18	0,33	0,04	0,16	0,03	0,017
10	0,20	0,23	0,03	0,11	0,09	0,09
20	0,20	0,28	0,02	0,07	0,04	0,07
40	0,13	—	0,05	—	0,08	0,04
70	0,25	—	0,04	—	0,06	0,03



Авторы работ [207,208] считают, что металл в пассивной области покрыт фазовой оксидной пленкой, в которой Мо находится в сравнительно низкой степени окисления, например +3 или +4. В работах сделан вывод, что в пассивной области металл покрыт  $\text{MoO}_2$ , а транспассивное растворение Мо может быть описано реакцией превращения пассивирующего оксида  $\text{MoO}_2$  в хорошо растворимый молибдат. Авторы некоторых других работ [70] придерживаются мнения об адсорбционной или хемосорбционной природе пассивного состояния молибдена. Практически все сходятся на том, что основным конечным продуктом растворения металла в транспассивной области являются соединения  $\text{Mo}(6+)$  [70-72], причем часть продуктов находится в твердом состоянии, что мы и получили при проведении гравиметрических экспериментов в озонируемых растворах при  $20^\circ\text{C}$  после 100ч испытаний. Наблюдали потемнение поверхности образцов молибдена, которое не удаляется механически и свидетельствует об образовании крепко сцепленного с поверхностью металла оксида  $\text{MoO}_2$  – темно коричневых кристаллов с лиловым оттенком, не растворяющихся в воде и водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Следовательно, согласно полученным и литературным данным можно утверждать, что состояние поверхности молибдена со временем определяется в основном состоянием оксидных фаз.

Для многих металлов в различных электролитах в процессе растворения наблюдаются колебания тока или потенциала. Показания в области колебаний ( $-0,40 \div 0,20$ ) В снимались с помощью платы АЦП–ЦАП и IBM–совместимого компьютера в течении  $t = 90 \text{ мин}$ . В азрированной 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  колебания плотности тока (рис. 3.24а) регистрируются при потенциале 0,00 В, тогда как изменение на 0,2 В отрицательнее или положительнее – фиксируются только небольшие флуктуации; бóльшее смещение потенциала в обоих направлениях приводит к стационарным значениям. Колебания носят случайный характер со средним периодом 5 мин, достигается максимальная амплитуда  $i = 0,10 \text{ А/м}^2$ . При барботировании среды озоном (рис. 3.24б), колебания резко возрастают, амплитуда плотности тока уве-

личивается на порядок, и они присутствуют в диапазоне потенциалов  $(-0,2 \div 0,2) \text{ В}$ , средний период равен  $2,5 \text{ мин}$ . Если брать за основу реакции (3.24÷3.26), то можно предполагать, что колебания вызваны наличием кислорода, т.е. его образованием и последующей десорбцией. Отмечено, что для аэрируемых растворов частота колебаний увеличивается с уменьшением концентрации серной кислоты, а для озонируемых – наоборот. В целом, случайные колебания плотности тока на электроде можно интерпретировать с автоколебательной коррозионной системой.

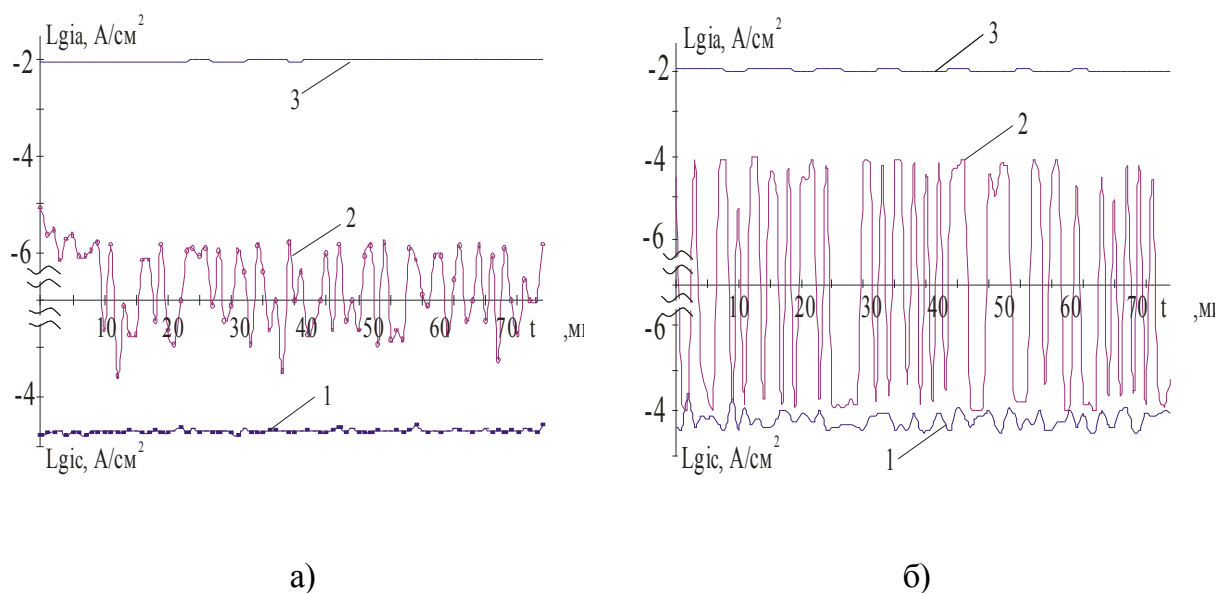


Рис. 3.24. Колебания плотности тока, возникающие на Мо в 2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t=20^\circ\text{C}$  при потенциалах  $E$ : 1 –  $-0,4 \text{ В}$ ; 2 –  $0,0 \text{ В}$ ; 3 –  $0,4 \text{ В}$ ;  
а) аэрируемые; б) озонируемые растворы

Из полученных кривых (рис. 3.25) видно, что при  $E = -0,4 \text{ В}$  колебания плотности тока достаточно часты и токи преимущественно катодные, что связано с восстановлением водорода и кислорода. При  $E = 0,2 \text{ В}$  – колебания намного реже, фиксируются преимущественно анодные токи, на амплитуда их существенно выше, что возможно за счет стабилизации хемосорбированного кислорода на поверхности молибдена, с последующим образованием  $\text{MoO}_2$ . Таким образом, в кислых средах при потенциале выше  $0,4 \text{ В}$  Мо транспассивен, образование низших окислов Мо начинается только в транспассивной области при потенциалах  $\geq 0,2 \text{ В}$ . Причиной появления автоколебаний коррозионной системы скорее всего является кислород, изменяющий гидродинамические условия в приэлектродном слое и в случае присутствия озона в большей степени.



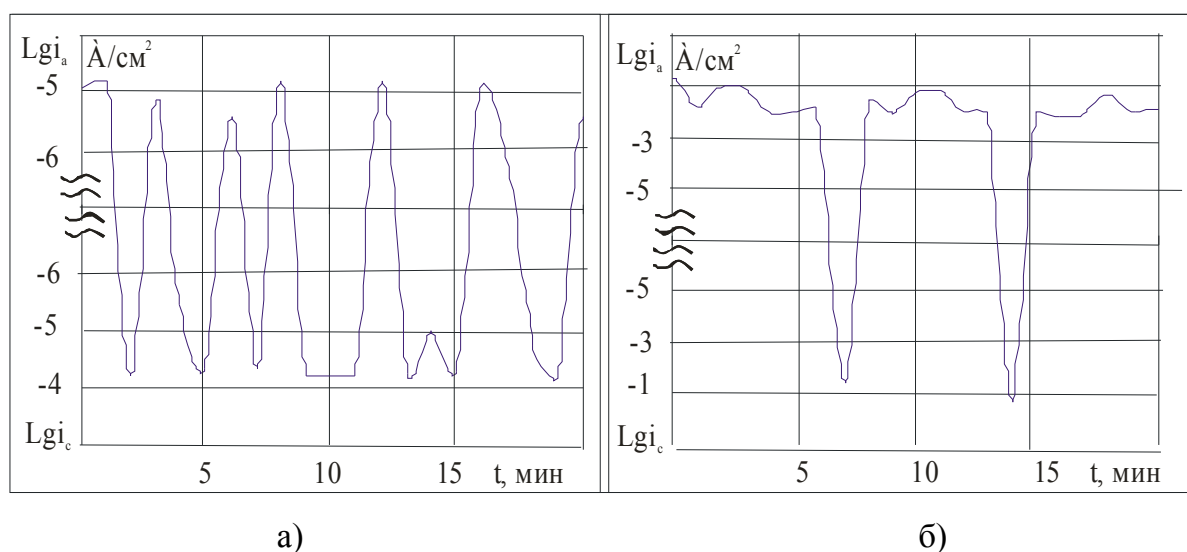


Рис. 3.25. Изменение плотности тока во времени на Мо в озонируемой 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t=20^\circ\text{C}$  при потенциалах  $E$ , а)  $-0,2\text{ В}$ ; б)  $0,4\text{ В}$

С ростом температуры потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$  молибдена (табл. 3.12) в аэрируемых и озонируемых средах смещается в область отрицательных значений, причем в озонируемых средах  $E_{\text{кор}}$  имеет значение положительнее, чем в аэрируемых, сохраняется кислородная деполяризация. Молибден весьма стоек в аэрируемых растворах во всем диапазоне исследованных температур, а также в озонируемых растворах при температурах до  $20^\circ\text{C}$  (табл. 3.13). Однако при повышенных температурах озонирование растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к резкому переводу Мо из разряда весьма стойких металлов в разряд малостойких.

Таблица 3.12  
Потенциал коррозии Мо в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t = 20 \div 60^\circ\text{C}$

Среда	Потенциал коррозии $E_{\text{кор.}}, \text{В}$ (60мин)		
	$20^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$
аэрирование	0,33	0,33	0,32
озонирование	0,38	0,37	0,35

Таблица 3.13  
Гравиметрические исследования Мо в 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Температура $t^\circ\text{C}$	Среда	Скорость коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Отношение озонир./аэрир.	Отношение 60/20
20	аэрирование	-0,008	0,4	0,8
	озонирование	0,003		
60	аэрирование	0,007	234	482
	озонирование	1,560		

Например, в озонируемой 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  скорость коррозии становится равной  $1,6 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , что в 234 раза больше, чем в тех же аэрируемых растворах, а также это в 482 раза больше, чем в таких же озонируемых растворах, но при  $20^\circ\text{C}$  (рис. 3.26). При этом на поверхности металла образуется черный толстый слой оксида, который за счет существенного утолщения самостоятельно отслаивается, в результате образуется чистая поверхность металла, и процесс коррозии продолжается. Хотя на поляризационных кривых в этой области потенциалов наблюдаются невысокие анодные токи (рис. 3.26) и, судя по ним, большой скорости коррозии быть не должно. Все это объясняет расхождение результатов расчетных значений скорости коррозии полученных из поляризационных измерений и гравиметрических данных. Озон, выступая в роли комплексообразователя, с увеличением температуры повышает вероятность протекания химической реакции наряду с электрохимической. Этим можно объяснить усиливающийся эффект аномального растворения  $\text{Mo}$  при потенциалах  $(0,3 \div 0,4) \text{ В}$ .

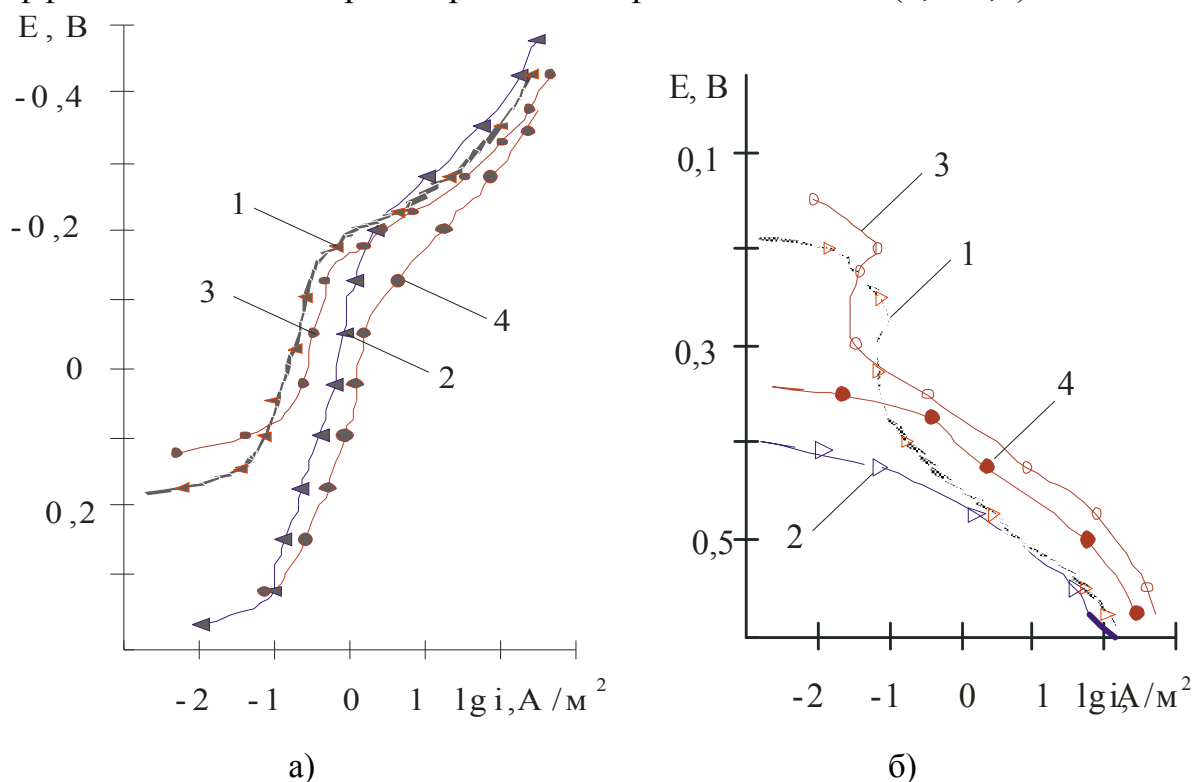


Рис. 3.26. Поляризационные кривые  $\text{Mo}$  в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t = 20^\circ\text{C}$  (1, 2),  $t = 60^\circ\text{C}$  (3, 4): а) катодные, б) анодные кривые;  
1, 3 – аэрированные, 2, 4 – озонированные растворы

Введение  $O_3$ , как сильнейшего окислителя, в растворы  $H_2SO_4$  повышенной температуры способствует ионизации водорода, в результате чего снижается энергия активации удаления атомов металла из кристаллической решетки. Расчет эффективной энергии активации  $Q_a$  на молибдене показал (рис. 3.27), что озонирование незначительно влияет на активацию реакций в большом диапазоне исследованных потенциалов. Но смещение  $E_{кор}$  на 0,2 В положительнее приводит к росту  $Q_a$  практически в два раза и явно выраженному кинетическому контролю.

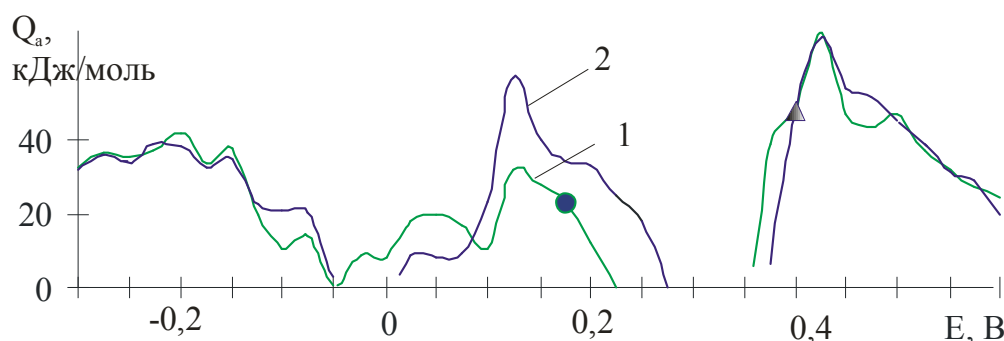


Рис. 3.27. Зависимость кажущейся энергии активации  $Q_a$  от потенциала Мо в 10%  $H_2SO_4$ : 1 – аэрируемый, 2 – озонируемый растворы (● и Δ –  $E_{кор}$ )

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что:

- введение озона в сернокислые растворы способствует снижению скорости коррозии молибдена при температурах до  $20^0C$ ;
- пассивность молибдена схожа с пассивностью хрома, т.е. изначально обеспечивается слоями адсорбционной природы, что подтверждается колебания плотности тока в области потенциалов  $(-0,4 \div 0,2)$  В, где формируется оксидная пленка;
- со временем состояние поверхности молибдена и его  $E_{кор}$  определяется в основном состоянием оксидных фаз на его поверхности, а не восстановлением кислорода;
- причиной появления автоколебаний коррозионной системы является кислород, изменяющий гидродинамические условия в приэлектродном слое, образованный при восстановлении озона;

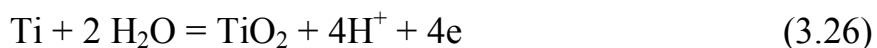
- электрохимическое поведение молибдена осложнено «аномальными» явлениями, вероятнее всего за счет наличия химического растворения наряду с электрохимическим;
- на молибдене со временем формируется фазовая оксидная пленка, пассивирующая металл, но постепенно он переходит в область транспассивного состояния с образованием хорошо растворимых ионов  $\text{MoO}_4^{-2}$ .

### 3.4. Влияние озона на коррозию титана

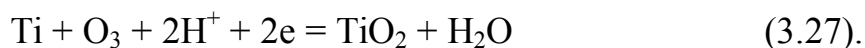
Титан обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, включая кислоты. Это объясняется сильнейшей пассивируемостью титана, сопровождающееся образованием на поверхности защитного оксида и это прежде всего кислородные соединения титана  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Как известно [142-145], титан самопроизвольно пассивируется в растворе соляной кислоты при комнатной температуре с концентрацией не более 8%, в то время как при  $75^\circ\text{C}$  предельной пассивирующей концентрацией является 2%  $\text{HCl}$ . Скорость коррозии титана в соляной кислоте значительно возрастает с повышением концентрации кислоты и температуры.

Введение озона в 5%  $\text{HCl}$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  (рис. 3.28) смещает потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$  титана в сторону положительных значений на 0,60 В, но на скорость коррозии присутствие озона существенного влияния не оказывает, поскольку титан находится в пассивной области. При увеличении температуры раствора до  $40^\circ\text{C}$  скорость коррозии титана возрастает до 0,04 г/(м<sup>2</sup>·ч), и здесь влияние озона становится заметным,  $K_m$  снижается по сравнению с растворами естественной аэрации.

На поверхности титанового электрода преобладает анодный процесс (рост пленки), который может протекать путем миграции ионов через пленку под действием градиента потенциала с участием воды:



тогда как с озоном преобладают катодные процессы восстановления озона:



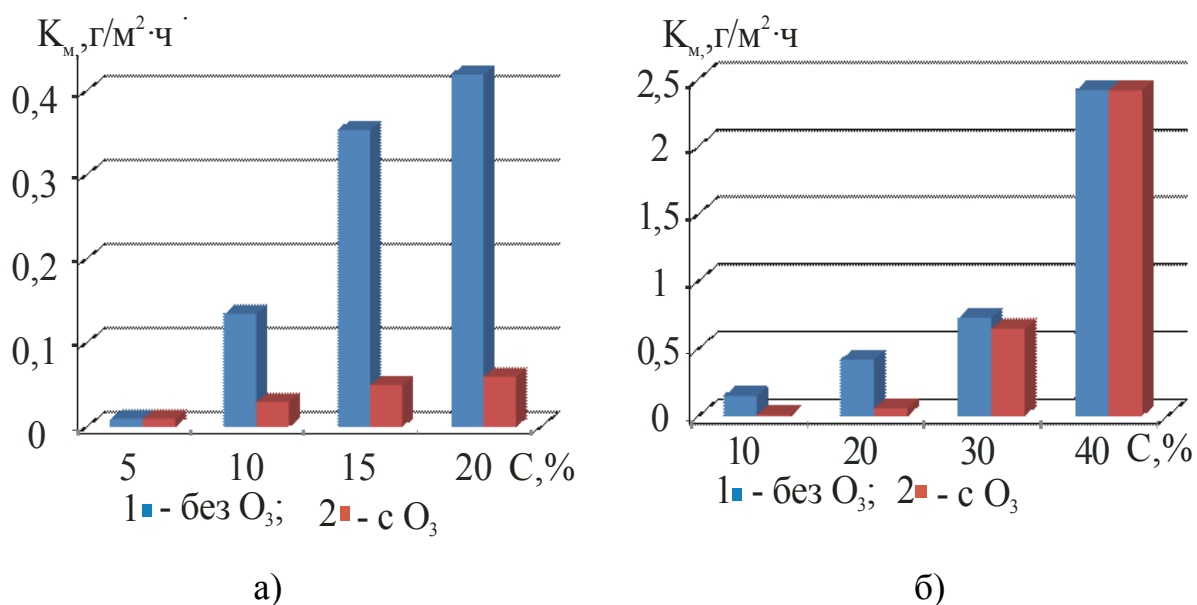


Рис. 3.28. Скорости коррозии  $K_M$  титана в растворах кислот разных концентраций, 20° C: а) HCl; б) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

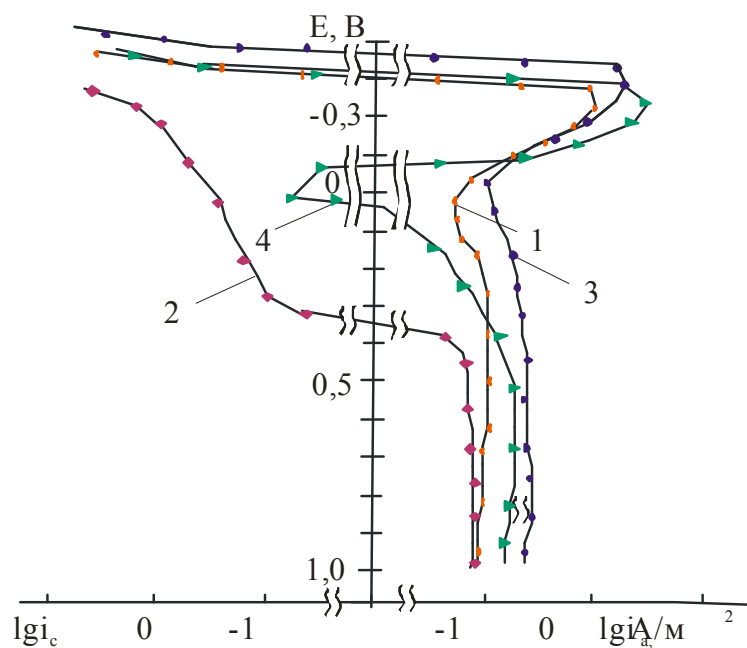


Рис. 3.29. Поляризационные кривые Ti в 10% HCl при повышенных температурах: 1,2 – 40° C, 3,4 – 60° C; 1,3 – естественная аэрация, 2,4 – озонирование растворов

В 10% HCl при  $t=20^\circ\text{C}$  титан находится в состоянии неустойчивой пассивности, незначительное увеличение температуры приводит к росту скорости коррозии и при  $t=40^\circ\text{C}$  она становится  $\sim 1,35 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Барботирование озоном 10%-ного раствора соляной кислоты (рис. 3.29) облагораживает потенциал коррозии титана ВТ1-0 на 0,67В и он достигает состояния устойчивой пассивности. Скорость коррозии снижается до  $0,03 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ,

как будет показано ниже, за счет образования более толстой оксидной пленки. Хорошая поляризуемость титанового электрода и значительная величина токов обмена при стационарном потенциале и потенциалах близ-

ких к нему, указывает на высокую скорость распада  $O_3$  за счет восстановления его в адсорбционном слое, компенсируемого анодным процессом роста пленки. Озон, участвуя в катодном процессе, тормозит анодную ионизацию титана, за счет образования более толстых оксидных слоев.

Дальнейший рост температуры до  $60^\circ C$  ведет к усилению растворения металла до  $3,4 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и практически такие же значения  $K_m$  в присутствии озона. Растворимость кислорода и озона с ростом температуры существенно снижается, поэтому влияние  $O_3$  сказывается только в появлении на поляризационной кривой небольшой "катодной петли". На титановом электроде при озонировании раствора соляной кислоты преобладают катодные токи. Наличие "катодной петли" указывает на то, что в данной среде металл имеет три потенциала коррозии: 1 – в области активного растворения, 2 – в области пассивирования, 3 – в пассивной области анодной кривой, а, следовательно, в данных условиях находится в состоянии неустойчивой пассивности. Однако титан обладает высокой способностью к образованию на поверхности защитных оксидных пленок, которые исключают непосредственный контакт металла, имеющего электроотрицательный потенциал с электролитом, препятствуя нахождению титана в области активного растворения или перепассивации, поэтому потенциал коррозии устанавливается в пассивной области.

Таблица 3.14

**Значения эффективной энергии активации  $Q_a$  для титана в 10% HCl**

E, В	$Q_a, \text{кДж/моль}$	
	аэрируемая	озонируемая
-0,7	46,0	41,2
-0,5	49,6	30,9
-0,3	8,9	1,9
-0,1	12,8	39,4
0,1	11,6	11,9
0,3	8,2	9,0
0,5	6,8	6,4
0,7	4,9	4,2
0,9	5,6	4,2

Согласно произведенным расчетам (табл. 3.14) можно говорить об электрохимическом контроле при  $E = -0,5 \div -0,3 \text{ В}$  в неозонируемой среде и при  $E = -0,5 \div 0,1 \text{ В}$  в озонируемой среде. При более положительных потенциалах значения  $Q_a$  характерны для процессов с концентрационной поляризацией ( $10 \div 20 \text{ кДж/моль}$ ), т.е. с диффузионными ограничениями. Потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$  в аэрированной 10% HCl находится в области потенциалов восстановления водорода и кислорода, тогда как в озонируемой среде он смещен на  $\Delta E = 0,67 \text{ В}$ , замедленной стадией, наиболее вероятно, становится подвод окислителя.

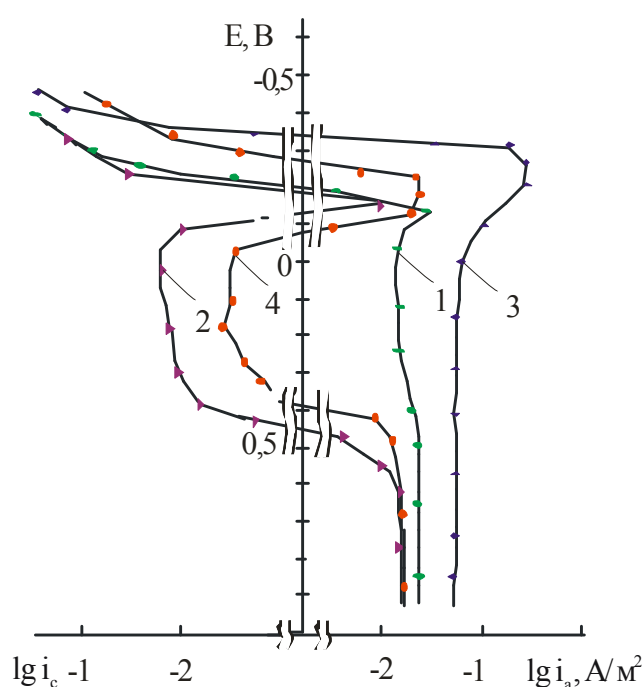


Рис. 3.30. Поляризационные кривые Ti в 20% HCl при 20°C: 1,2 – основной металл, 3,4 – сварное соединение; 1,3 – естественная аэрация, 2,4 – озонирование растворов

образования по границам зерен вторичных фаз неизбежных при нагреве–охлаждении шва и около шовной зоны.

В растворах 15% HCl (табл. 3.15) озон переводит металл в состояние устойчивой пассивности,  $E_{\text{кор}}$  находится положительнее потенциала выделения водорода и способствует быстрому образованию защитной оксидной пленки. Скорости коррозии различаются на полтора порядка и позволяют в

Для сварного соединения характерно увеличение плотностей анодных токов во всем диапазоне потенциалов и смещение  $E_{\text{кор}}$  в отрицательную сторону (рис. 3.30, кривая 3). Присутствие озона приводит и к уменьшению "катодной петли" (рис. 3.30, кривая 4) для сварного соединения по сравнению с основным металлом, но согласно гравиметрическим данным не отражается существенно на скорости коррозии.

Снижение плотности катодных токов связано с уменьшением активных центров Льюиса, на которых может восстанавливаться кислород из–за



присутствии озона использовать титан в столь агрессивной среде. В 20% HCl при 20° C озон снижает критические токи пассивации  $i_{кр}$ , как основного металла, так и его сварного соединения (рис.3.30, табл.3.15). Потенциал коррозии  $E_{кор}$  за 3÷5 мин смещается положительнее на 0,5÷0,6 В. Потенциостатические кривые, снятые на этих же образцах (рис. 3.31) в области "катодной петли" при потенциалах  $E = 0,0 В$  – область пассивации титана и  $E = 0,3 В$  – пассивная, показывают, что в первые 10÷15 мин плотности катодных токов в озонируемой 20% HCl растут, затем снижаются и через 60 мин стабилизируются. Рост плотностей токов в начальный период, свидетельствует о дополнительном катодном процессе, спровоцированным присутствием озона.

На основании проведенных исследований, очевидно, было предположить, что положительное влияние озона на коррозионно–электрохимическое поведение титана также будет сказываться и в растворах серной кислоты концентрацией до 30%, что подтвердили эксперименты (рис. 3.28б, 3.32).

Таблица 3.15

**Электрохимические параметры Ti в растворах HCl, t=20° C**

$C_{HCl}, \%$	Электрод	Среда	$E_{кор}, В$	$E_{кр}, В$	$i_{кр} A/m^2$
15	основной металл	аэрирование	–0,27	–0,20	0,16
		озонирование	0,55	–	–
	сварное соедин.	аэрирование	–0,31	–0,22	0,21
		озонирование	0,50	–	–
20	основной металл	аэрирование	–0,22	–0,17	0,03
		озонирование	–0,19	–0,25	0,16
			–0,12		
			0,44		
	сварное соедин.	аэрирование	–0,35	–0,28	0,23
		озонирование	–0,27 –0,11 0,38	0,00	0,03

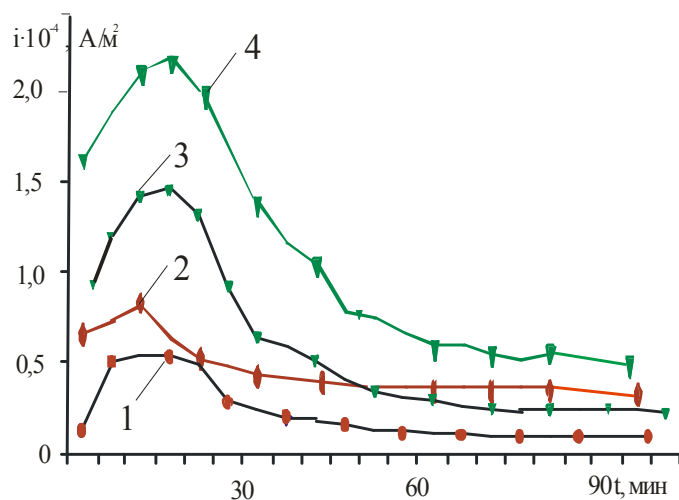


Рис. 3.31. Изменение плотности катодного тока Ti в озонируемой 20% HCl, 20°C:  
1,3 – основной металл, 2,4 – сварное соединение;  
при потенциалах E: 1,2 – 0,3В; 3,4 – 0,0В

кислоты  $E_{кор}$  смещается отрицательнее и, если в озонируемой 20%-ной кислоте он находится немного положительнее нуля водородной шкалы, то растворе естественной аэрации наблюдается выделение водорода. Скорости коррозии в обеих кислотах имеют близкие значения, но область концентраций, в которых можно использовать титан, в случае серной кислоты больше ~ на 10%, что связано с их агрессивностью. При повышении температуры озонируемой серной кислоты скорость коррозии титана возрастает и предел концентраций становится ниже.

Первоначально с ростом концентрации серной кислоты на скорость коррозии титана влияют в основном увеличение концентрации активных ионов водорода и рост удельной электропроводности. Это приводит к снижению перенапряжения как катодного, так и анодного процессов растворения. С ростом концентрации

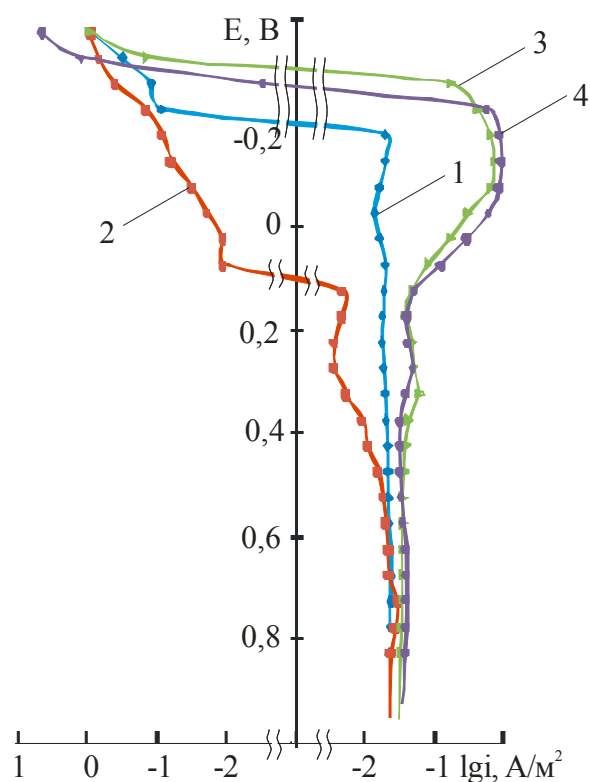
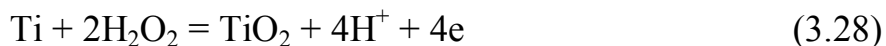


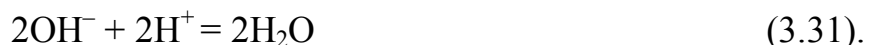
Рис. 3.32. Поляризационные кривые Ti в растворах  $H_2SO_4$ , 20°C: 1,2 – 20%, 3,4 – 30%; 1,3 – естественная аэрация, 2,4 – озонирование растворов

Авторами [146, 147] определено, что для Ti в 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 25<sup>0</sup>C с добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, единственным анодным процессом оказывается образование оксидной пленки с участием воды:



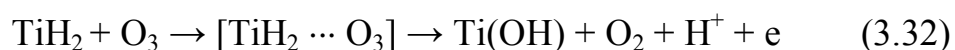
Эта пленка обуславливает его пассивность, возрастание плотности тока  $i_{\text{пр}}$  с ростом концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обеспечивает, по-видимому, способностью TiO<sub>2</sub> растворяться в кислых растворах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При E<sub>0</sub> = –0,1В на поверхности электрода наблюдали выделение O<sub>2</sub> в результате разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которое носит, очевидно, чисто каталитический характер.

Адсорбция H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> происходит на активных центрах оксида, восстановление H<sub>2</sub>O<sub>2(адс)</sub> происходит постадийно:



Эти литературные данные хорошо согласуются с нашим мнением по механизму восстановления озона в кислых средах, когда при распаде его образуется активный кислород, взаимодействующий с водородом.

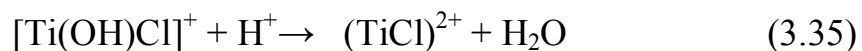
Для процесса растворения металлов первоочередное значение имеет хемосорбция компонентов раствора на поверхности металла. Восстановление озона и кислорода происходит на участках поверхности, покрытых адсорбированными атомами водорода. Поверхность титана при активном растворении особенно в соляно- и сернокислых растворах всегда покрыта гидридным слоем [148, 149]. Представление о решающей роли гидроксида в поведении титана наиболее полно и аргументировано рассмотрены в работах Томашова Н.Д. [150]. Авторы считают, что стадия переноса заряда не является лимитирующей и за нее принимается переход титана из гидроксида в адсорбированное состояние. При определенной концентрации C<sub>ок</sub> большинство ионов в H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> подводящихся из объема раствора к поверхности электрода, участвует в реакции восстановления окислителя. Следовательно, наличие на поверхности активно растворяющегося титана слоя гидроксида может способствовать восстановлению озона на поверхности с участием водорода:



В результате на поверхности корродирующего металла образуются гидрооксиды  $\text{Ti(OH)}$ ,  $\text{Ti(OH)}_2$  и комплексные соединения  $[\text{TiH}_2 \cdots \text{O}_3]$ . Согласно работам Капрани [151, 152] в комплексообразовании обязательно принимают участие анионы раствора:



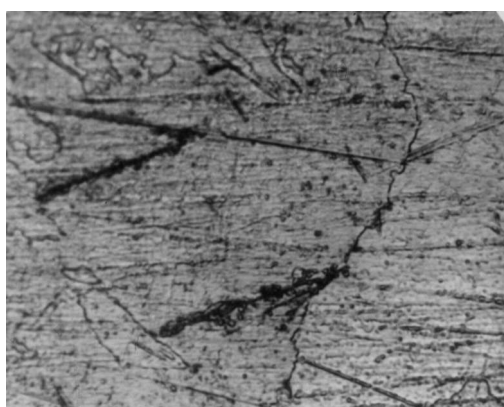
Использование чувствительности титана к ионам нашло применение в электрохимических сенсорах потенциометрического типа [153], обладающего откликом потенциала при изменении активности ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{Cl}^-$ . Непосредственное участие анионов в анодном процессе определяется активностью ионов, которые проникают в хемосорбированный слой через поры или дефекты, т.к. активность ионов хлора и удельная электропроводность соляной кислоты достигают максимальных значений в области средних концентраций. Ионы  $\text{Cl}^-$ , достигнув поверхности металла, способствуют гидратации ионов металла и облегчают перевод их в раствор, в противоположность внешнего адсорбированного кислорода:



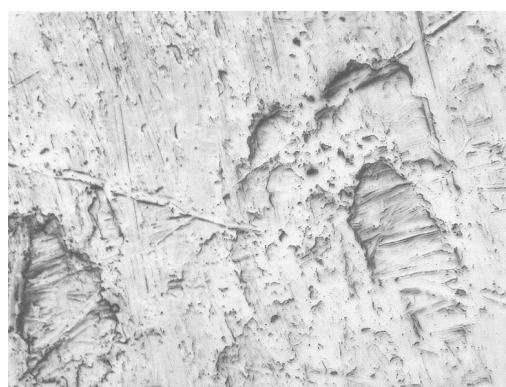
В результате через час значения токов существенно не различаются для основного металла и его сварного соединения, однако токи остаются катодными.

Проведенные металлографические исследования в лаборатории «НИИХимМаш» по методикам [154, 155], которые хорошо согласуются с работами [134, 168], показали наличие мелкодисперсной  $\beta$ -фазы титана, равномерно распределенной по объему сварного образца (рис. 3.33а). Железо и никель, являясь стабилизаторами  $\beta$ -фазы титана, приводят к изменению природы оксидных пленок на поверхности сварного шва титана и увеличивают скорость его коррозии. В растворах соляной кислоты количество растворенной  $\beta$ -фазы титана способствует зарождению межкристаллитной коррозии (МКК) наплавленного титана. Учитывая малое время травления образца, можно предположить, что при длительной эксплуата-

ции сварные соединения титана могут подвергаться МКК в значительной степени. Тогда как в присутствии озона количество растворившейся  $\beta$ -фазы титана в растворах соляной кислоты ниже, что снижает вероятность образования МКК сварных швов. Согласно полученным микрофотографиям (рис. 3.33б) видно, что в присутствии озона наблюдается эффект электрополировки металла.

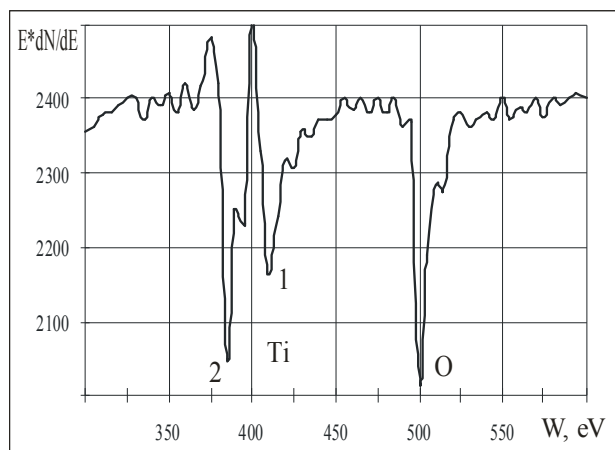


а)

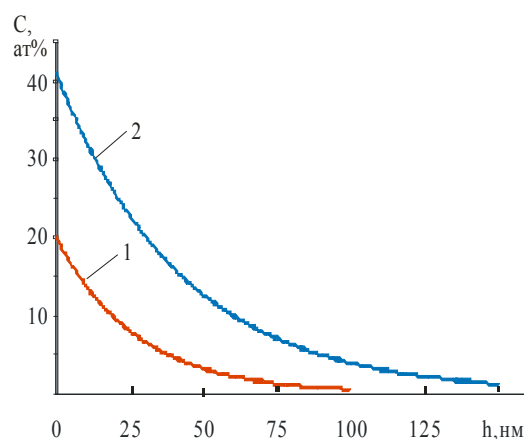


б)

Рис. 3.33. Титановый образец после пребывания в 10%HCl, 20<sup>0</sup>C:  
а) металлография – естественная азрация (зарождение МКК наплавленного металла) травленый шлиф (x500); б) микрофотография – озонирование (x200)



а)



б)

Рис. 3.34. Титан после 24ч пребывания в озонируемом растворе 10% HCl, 20<sup>0</sup>C:  
а) дифференциальные оже-спектры поверхностных фаз;  
б) распределение кислорода по глубине поверхности

Данные оже-спектрального анализа (рис. 3.34) показали, что только на исходной поверхности титана после озонирования присутствовали ато-

мы хлора в небольших концентрациях, что подтверждает участие анионов среды в реакциях (3.34) растворения оксида металла и возможности питтинговой коррозии. Поверхностная оксидная пленка обладает полупроводниковыми свойствами, обусловленными в основном наличием кислородных анионных вакансий и междоузельных ионов  $Ti^{3+}$  [156]. Они обеспечивают оксиду проводимость *n*-типа, т.е. не пропускает в титан электроны от отрицательных ионов раствора –  $Cl^-$ , а, следовательно, способствуют поддержанию пассивного состояния.

Атомные концентрации кислорода на поверхности после озонирования на 30% выше, чем в растворах естественной аэрации, содержание кислорода  $\sim 10$  ат.% регистрируется на глубине  $50 \div 60$  нм, однако, следы его до 3 ат.% сохраняются и на глубине 255 нм. В работе [156] показано, что кислородные соединения хлора  $ClO^-$  и  $ClO_3^-$ , образующиеся в результате взаимодействия ионов гидроксида с растворенным хлором, снижают скорость коррозии титана. Снижение скорости коррозии при увеличении концентрации гипохлорита авторы связывают с уменьшением наводороживания. Однако, как показано, атомы хлора практически отсутствуют в оксидной пленке, а снижение наводороживания идет, прежде всего, за счет взаимодействия его с кислородом.

Возможность проникновения атомарного кислорода вглубь металла и профиль его распределения позволяют предположить следующую модель оксидного слоя с образованием и распадом гидроксидов:  $Ti$  и  $Ti(OH) \rightarrow TiO$  и  $Ti(OH)_2 \rightarrow Ti_2O_3$ ,  $Ti(OH)_3$  и  $[Ti(OH)Cl]^+ \rightarrow TiO_2$ . Таким образом, наличие озона ускоряет формирование оксидной пленки и ее толщину, она состоит из слоев различной стехиометрии, пространственное расположение которых определяется распределением кислорода по толщине пленки.

Изменения в оксидной пленке на поверхности титана после пребывания его в озонируемой среде в сравнении с образцом после среды с барботажем кислорода сложно интерпретировать, необходимы более длительные испытания. Кроме того, реальная картина искажена наличием большого количества углерода и после озонированной среды концентрация его в два раза выше. На титане даже на глубине 150 нм углерод составляет 15% от всех элементов, что определяется высоким содержанием карбидов.

Таким образом, на основе полученных и литературных данных, установлено, что ведение озона:

- расширяет возможные пределы использования титана и его сварных соединений в растворах серной и соляной кислот до 20% при  $t = 20^{\circ}\text{C}$  и до 10% при  $t=60^{\circ}\text{C}$ , следовательно, титан может быть использован в качестве конструкционного материала;
- тормозит анодную ионизацию титана, за счет образования более толстых оксидных слоев;
- снижает растворение  $\beta$ -фазы титана в растворах соляной кислоты, и, соответственно вероятность зарождения межкристаллитной коррозии сварных соединений титана;
- способствует образованию на поверхности растворяющегося металла гидроксидов и комплексных соединений, где принимают участие анионы раствора;
- восстановление озона и кислорода идет в диффузионно–кинетическом режиме на участках поверхности, покрытых адсорбированными атомами водорода;
- наличие слоя гидроксида на поверхности активно растворяющегося титана способствует восстановлению озона на поверхности.

### 3.5. Влияние озона на коррозию алюминия

Согласно диаграмме Пурбе [157] коррозия алюминия в кислых водных средах возможна при потенциалах отрицательнее  $0,15\text{В}$  и происходит пассивация при  $\text{pH}$  системы  $\approx 2$  и более. Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов обусловлена в основном с наличием защитной оксидной пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [70]. Разбавленная уксусная кислота при температуре до  $50^{\circ}\text{C}$  почти не оказывает влияния на алюминий, т.е. в 5%  $\text{AcOH}$  при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  металл разрушается медленно [158]. Присутствие в растворе кислородсодержащих окислителей ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}^{3-}$ ,  $\text{MnO}^{4-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ) изменяет характер анодных кривых растворения алюминия – даже небольшие (0,01N) добавки  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  замедляют суммарный процесс по сравнению с фоновым раствором [159]. Однако при дальнейшем увеличении концентрации окислителя скорость коррозии такая же,



как и в фоновом растворе, а при концентрации более  $0,5\text{NCr}_2\text{O}_7^{2-}$  происходит активация анодной реакции. В кислых растворах окислители повышают рН приэлектродного слоя на алюминии и благоприятствуют пассивации электрода, способствуя положительному сдвигу потенциала металла. Наличие на поверхности металла защитных слоев (оксидных, гидроксидных, солевых пленок) приводит к сильной поляризации электрода [160].

Следует также обратить внимание на то, что построение модели механизма коррозии алюминия в средах, содержащих оксоанионы окислительного типа, на основе одного только изучения электрохимических характеристик металла невозможно. Идентичность поляризационных характеристик алюминия, например, в кислых и щелочных средах [158-160] еще не свидетельствует об идентичности коррозионных свойств. Электроотрицательность металла и амфотерность его оксидов требуют при электрохимических исследованиях учета внутренних токов саморастворения, величина которых не всегда является однозначной функцией концентрации окислителя, свойств продуктов восстановления и стехиометрических соотношений компонентов, участвующих в электрохимических реакциях.

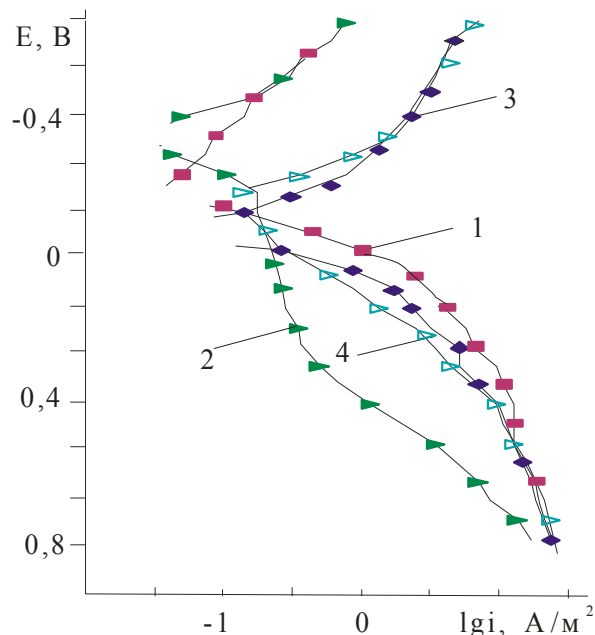


Рис. 3.35. Поляризационные кривые алюминия АД0 в 5% АсОН, 20°C: 1 – естественная аэрация, 2 – азотирование, 3 – кислородная, 4 – озонирование растворов

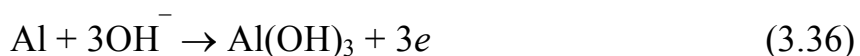
участвующих в электрохимических реакциях.

Согласно поляризационным кривым алюминиевого электрода (рис. 3.35, кривая 3), когда через рабочий раствор барботируется азот  $E_{\text{кор}}$  уменьшается до  $-0,3\text{В}$ , а плотности токов снижаются на порядок т.е. без присутствия кислорода в среде растворение осуществляется преимущественно за счет ацетат-ионов с образованием легкорастворимого ацетата алюминия. Присутствие кислорода, растворенного в АсОН, приводит к росту анодных то-

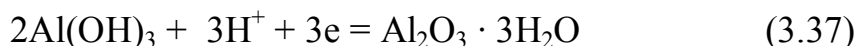
ков, а при барботаже кислорода или озона на порядок растут катодные токи и в 2–3 раза снижаются анодные,  $E_{\text{кор}}$  смещается в положительную сторону на 0,15В.

Наличие озона в 5% растворе уксусной кислоты повышает коррозионную стойкость алюминия, по сравнению с не озонируемой средой скорость коррозии  $K_m$  снижается с 0,066 до 0,025 г/(м<sup>2</sup>·ч). Учитывая, что рН 5%-ного раствора АсОН равен 2,5, существенный вклад в процессе анодного растворения алюминия вносят ацетат-ионы, концентрация которых в рабочем растворе составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л. Снижение плотности анодных токов протекает за счет переноса растворенного кислорода и озона к металлу и образования оксидного слоя. Значение тафелевского коэффициента  $b_c$  для неозонируемой среды, составляет 0,12В, что соответствует стадии разряда протонов на металле, в присутствии озона коэффициент  $b_c$  почти в два раза выше.

Однако расчет скорости коррозии по плотностям токов, полученным из поляризационных кривых показывает, что при естественной аэрации  $K_m$  составляет 0,025 г/(м<sup>2</sup>·ч), с барботацией кислорода через раствор – 0,038 г/(м<sup>2</sup>·ч), а при барботаже озono-кислородной смеси – 0,216 г/(м<sup>2</sup>·ч). Следовательно, на электроде со временем происходит изменение оксидных пленок и соответственно их проводимости. Такой результат возможен согласно предложенной гипотезе восстановления озона через его активные формы, образующихся в приэлектродном слое. В результате этого возможно образование:



и дальнейшее изменение

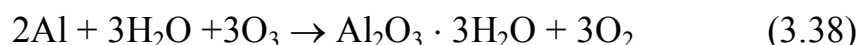


В результате в начальный момент времени получим рост анодного тока, за счет усиления катодной реакции восстановления озона, а затем его снижение, за счет формирования толстой гидратированной оксидной пленки.

Как было показано ранее, концентрации кислорода и озона в растворе сопоставимы, поэтому определяющими преимущественный путь окисления являются термодинамические факторы. Согласно справочным данным

[158], наиболее устойчивой формой оксида алюминия при его образовании в водных системах является тригидрат  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , свободная энергия образования которого равна  $\Delta G_{298}^0 = -2295 \text{ кДж/моль}$ . В связи с этим вероятность его образования существенно выше, чем, например, моногидрата ( $\Delta G_{298}^0 = -1427 \text{ кДж/моль}$ ). Нами рассмотрена термодинамика двух возможных путей образования оксидов алюминия (табл. 3.16):

озоновая



и кислородная

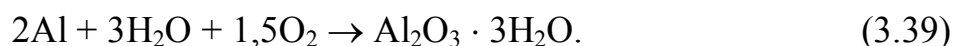
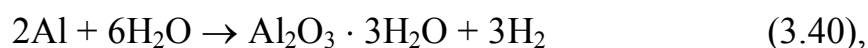


Таблица 3.16

**Термодинамические данные о значениях стандартных свободных энергий ( $\Delta G_{298}^0$ ) образования частиц окислительно–восстановительных систем и электродные потенциалы ( $E^0$ ) в водных растворах [230, 124]**

Реакции, частицы	$E^0, \text{В}$	$\Delta G_{298}^0, \text{кДж/моль}$
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07	–399,5
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229	–474,4
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (при $pH\ 7$ )	0,815	–314,6
$\text{Al} - 3\text{e} \longrightarrow \text{Al}^{3+}$	–1,662	–489,8
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2^{\text{газ}}$	0	0
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2^{\text{газ}}$ (при $pH\ 7$ )	–0,414	39,95
$\text{H}^+$	–	0 (в воде)
$\text{H}_2$	–	0 (в газе)
$\text{H}_2\text{O}$	–	–237,23
$\text{O}_2$	–	0
$\text{Al}$	–	0
$\text{O}_3$	–	166,8
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	–	–2295

Как показали расчеты, свободная энергия для реакции



равна  $\Delta G_{298}^0 = -336 \text{ кДж/моль}$ , для озонного окисления алюминия (3.38) составляет  $-1044 \text{ кДж/моль}$ , а кислородного (3.39) –  $-791,5 \text{ кДж/моль}$ . Поскольку

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad \text{то} \quad \Delta G_{4.40} / \Delta G_{4.41} = \ln(K_2 - K_1) = 1,32, \quad (3.41)$$

то есть  $K_2 / K_1 = 3,7$ , где  $K$  – константа скорости соответствующей реакции. Если учесть значения концентраций озона и кислорода в растворе, то вклад озона в образование оксидных пленок и, следовательно, в пассивацию алюминия представляется существенным. Скорость образования оксидов зависит как от концентрации окислителей в растворе, так и от их окислительной активности.

Исследования циклической поляризации образца Al (рис. 3.36), предварительно катодно активированного током плотностью  $1 \text{ мА/см}^2$ , показали наличие гистерезиса, который снижается при следующих 2–3 циклах. В этом случае  $E_{\text{кор}}$  алюминия смещается на  $(0,10 \div 0,15) \text{ В}$  положительнее и скорость коррозии его снижалась, что свидетельствует о формировании оксидной пленки, в которой происходят необратимые изменения, например, переход согласно реакциям (3.36, 3.37).

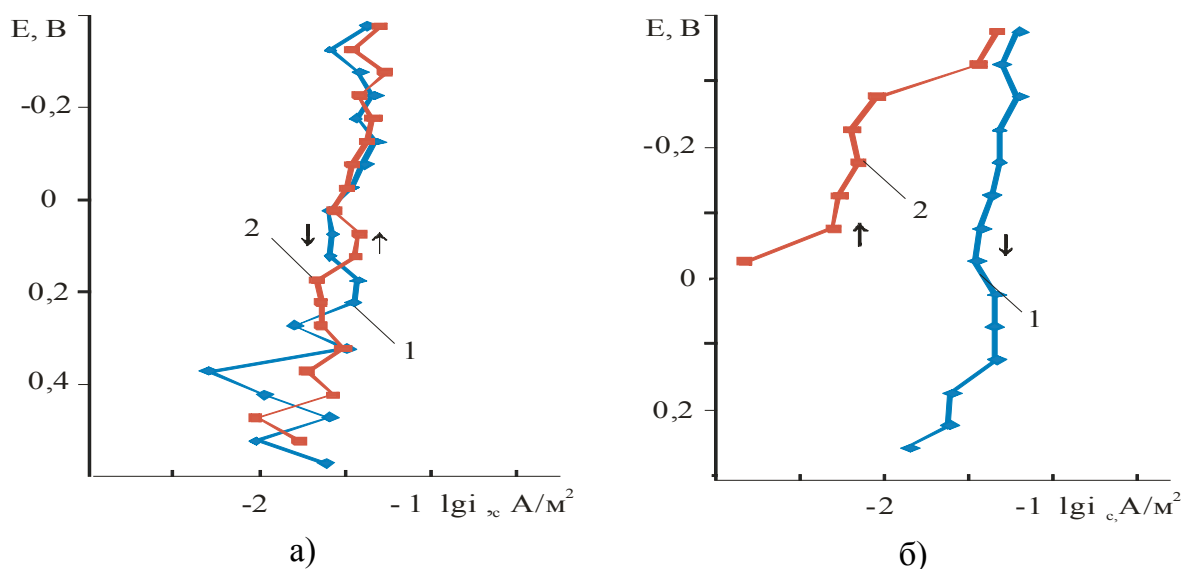


Рис. 3.36. Катодные циклические кривые Al электрода в озонируемой 5%AsOH  
 $t=20^0 \text{ C}$ : а) первый цикл, б) шестой цикл;  
 1 – прямая поляризация, 2 – обратная поляризация

В первом цикле при катодной поляризации алюминиевого электрода в озонируемом растворе 5%-ной уксусной кислоты кривые прямого и обратного хода практически совпадают (рис. 3.36а). При потенциалах близких к потенциалу коррозии алюминия в данной среде регистрируются нестабильные значения плотности тока (в большей степени при прямой поляризации), связанные с образованием и растворением тонких оксидных слоев. Повторная циклическая поляризация практически не изменяет плотностей катодных токов при прямом направлении и снижает на полтора–два порядка при обратном (рис. 3.36б).

Известно [161, 162], что коррозионно-электрохимическая система способна генерировать резонансные колебания, частота которых зависит от коррозионно-электрохимических свойств металла. Частота колебаний коррозионно-электрохимического контура зависит от двойнослойной емкости металла и поляризационного сопротивления. Изменения на образце согласно [161] происходят, прежде всего, за счет параллельно протекающих с близкими скоростями электродных реакций, влияющих на потенциал в двойном электрическом слое. На примере алюминиевого образца (рис. 3.36) нужно отметить, что уже второе повторение циклической поляризации приводит к смещению потенциала коррозии  $E_{кор}$  в сторону положительных значений. С течением времени  $E_{кор}$  устанавливается на значении  $\approx 0,2В$ . При циклических испытаниях анодно–катодный переход фиксировался при потенциалах близким к  $0,55В$ , причем как при прямой поляризации, так и при обратной. Однако после пяти–шести циклов  $E_{кор}$  снова устанавливалось на значениях, близких к  $0,2В$  (рис. 3.36б). Такие изменения величины потенциала коррозии возможны в результате образования растворимых оксидных слоев на поверхности алюминия в кислой среде.

Согласно полученным значениям плотностей катодных токов при прямой и обратной поляризации в зависимости от номера цикла выявлено, что во всех экспериментах присутствует тенденция к росту токов, увеличение потенциала снижает их значения и в большей степени – при прямой поляризации. Изменение наклона кривых свидетельствует о затруднении протекания катодной реакции, что, по–видимому, связано с изменением поверхностного слоя электрода и диффузионными ограничениями восстановления кислорода. При анодной поляризации алюминиевого электрода кривые прямого и обратного хода образуют отрицательный гистерезис,

достигая при потенциале  $0,7B$  разности в плотностях токов до одного порядка (рис. 3.37). При поляризации в катодном направлении происходит «запаздывание» растворения металла, что свидетельствует об образовании пленки, которая хорошо защищает поверхность металла. По характеру кривых, можно предполагать об образовании пленки с анионной проводимостью.

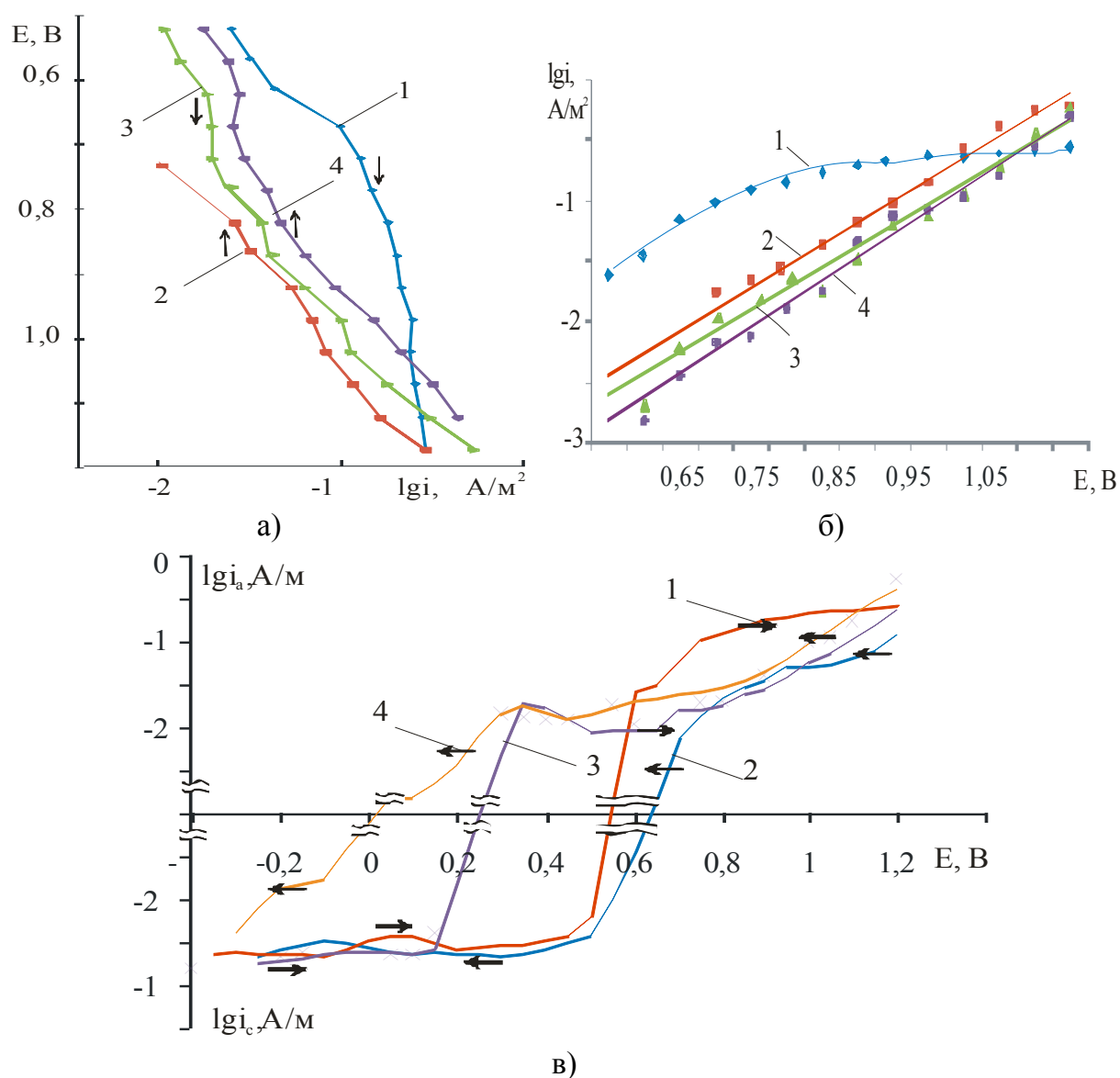


Рис. 3.37. Циклические кривые Al электрода в озонируемой 5%AsOH.  
 $t=20^0C$  анодные (а,б) и полные (в): а, в) 1,3 прямая поляризация; 2,4 – обратная.  
 1,2 – первый цикл; 3,4 – шестой цикл; б) прямая поляризация, номера кривых  
 соответствуют номеру цикла

При циклической поляризации гистерезис снижается и даже имеет тенденцию к образованию положительной петли и свидетельствует о склонности к образованию питтингов, что является одним из основных факторов, не позволяющих использовать алюминий как конструкционный материал в исследуемой среде. В рассматриваемом случае угловой коэффициент анодных кривых оказывается равным  $0,10 \div 0,12$ . Это свидетельствует о кинетических затруднениях анодного процесса связанных, по-видимому, с перестройкой границы металл–электролит с участием  $\text{НО}^-$ -ионов. Выявлен рост размеров питтингов, что может быть следствием межкристаллитной коррозии. Изменение анодной поляризации алюминиевого электрода индуцирует запаздывающие во времени изменения в состоянии его поверхности, в результате которых стационарная активность анода с повышением потенциала растет, а с понижением – падает. Со временем плотности анодных токов прямого хода снижаются до значений обратного, следовательно, можно предполагать, что происходят изменения в структуре оксидной пленки.

Металлографические исследования проводили на 5 образцах после 250 часов пребывания их в 5%  $\text{AsOH}$  с озоном и без него. Показано, что шлифы алюминия подверглись электрополировке, в результате чего вытравивались строчки металлических соединений алюминия с тугоплавкими примесями. Затем для выявления границ зерен шлиф был протравлен 0,5% водным раствором плавиковой кислоты (рис. 3.38а). Определено, что границы зерен тонкие без выявления по ним примесей, зерно крупное – 1 балл по шкале ГОСТ 2111073.1–75, коррозии по границам зерен не обнаружено. Однако на образцах после испытаний в озоновой среде обнаружена язвенная коррозия глубиной 0,12 мм (рис. 3.38б), число язв невелико и расположены они хаотично, что можно связать с избирательным растворением микровключений и неоднородностей в кристаллической структуре материала. Присутствие язвенной коррозии, говорит о существовании в пленке пор, где идет активное растворение металла.

Электронно-растровые микроскопические исследования образцов алюминия после 24 часов пребывания в озонируемой уксусной кислоте также выявили на поверхностях большое количество полос скольжения, являющихся результатом предварительной механической подготовки и доводки этих образцов. Какие либо явно выраженные зоны или очаги травления поверхности отсутствовали.



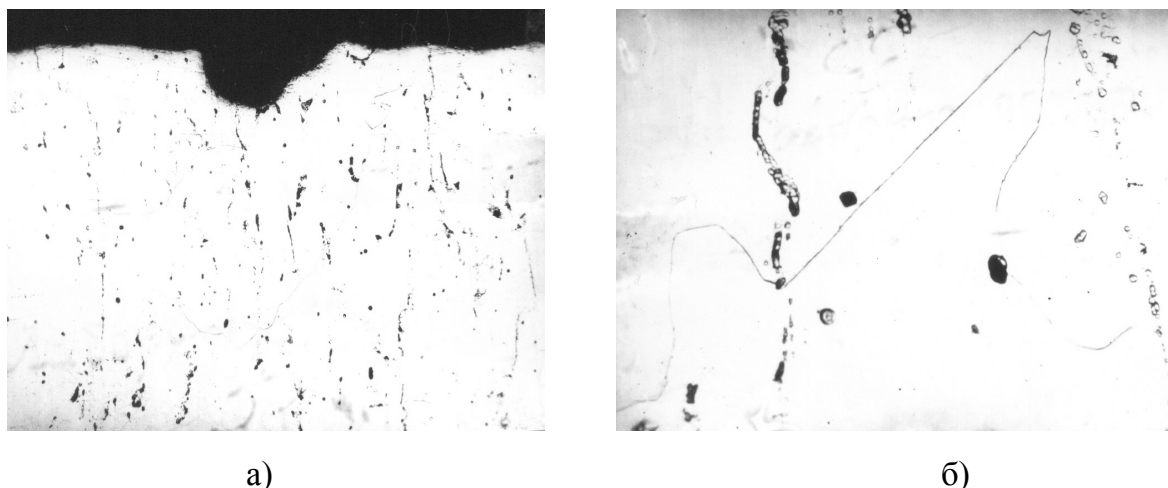
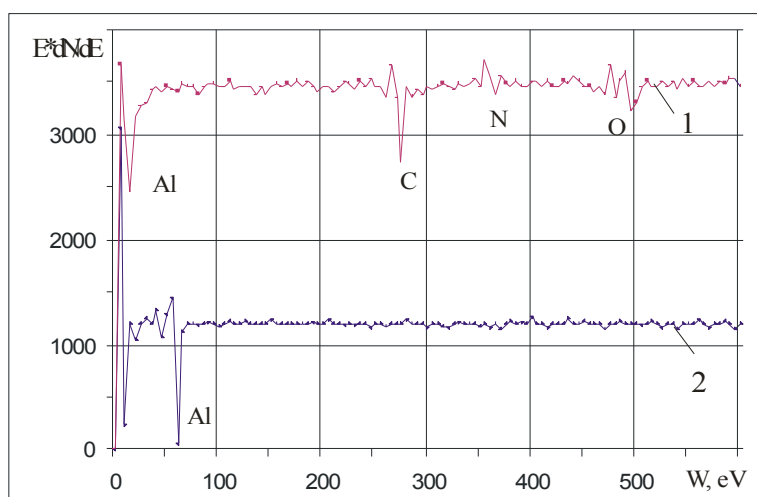


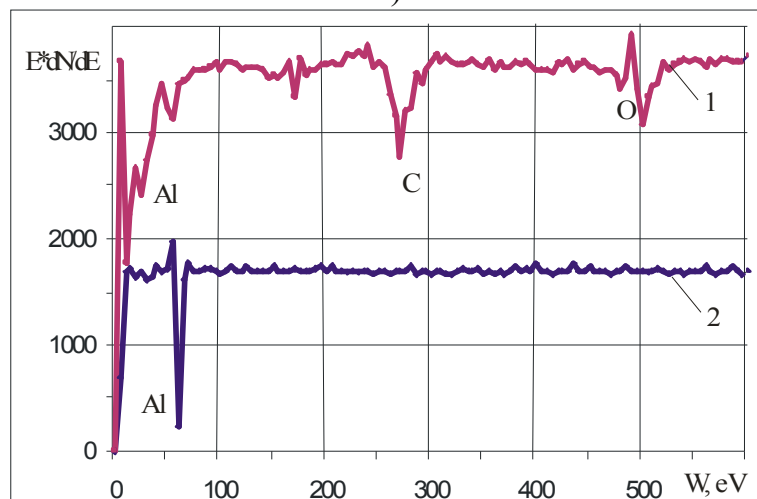
Рис. 3.38. Микроструктура алюминиевого образца после 24ч пребывания в озонируемом растворе 5% уксусной кислоте, 20<sup>0</sup>С : а) x100; б) x500

Дифференциальные спектры оже-спектральных исследований выявили на поверхности обоих образцов после сред с озоном и без него один и тот же ряд элементов: Al, O, C (рис. 3.39). Атомные концентрации алюминия и кислорода на исходной поверхности образцов в два раза выше в средах с участием озона, чем в растворах естественной аэрации. При углублении в объем на 75 нм следов оксидной пленки практически не остается. Согласно полученным профилям интенсивности оже-линий толщина оксидного слоя алюминиевого образца для не озонируемого уксуснокислого раствора составляла около 8 нм, а для озонируемого – 35 нм. На чистом металле, при соприкосновении его с воздухом, толщина плёнки в среднем составляет 20 нм. Следовательно, толщина оксидной пленки алюминия под действием озона в уксусной кислоте больше, чем в растворе естественной аэрации и даже воздухе, что должно приводить к лучшей защите.

Оксидные пленки, формирующиеся путем движения кислорода внутрь, обладают более высокими защитными свойствами, чем пленки, возникшие при движении катионов наружу. Коррозионное разрушение может происходить на локальных участках металла – по границам зерен, около неметаллических включений, в местах дислокаций. В результате на этих участках возникает дефектная оксидная пленка и в дальнейшем – язвы и питтинги. Возможно также, что именно в присутствии озона образуются поры за счет отслаивания оксидной пленки при достижении определенной ее толщины в результате ослабления связи на границе металл–окисел. Причиной таких явлений на алюминиевых образцах локальное



а)



б)

Рис. 3.39. Дифференциальные оже-спектры поверхностных фаз алюминия после 24ч пребывания в растворе 5% уксусной кислоты, 20<sup>0</sup>С:

1– исходная поверхность; 2 – на глубине 75 нм;

а) естественная аэрация, б) озонирование растворов

повышение рН, которое приводит к изменению природы поверхностного оксидного слоя возможных реакций по химическому механизму:



происходит пробой оксидной пленки, локальное ее разрушение. В присутствии кислорода вероятность протекания такого процесса намного ниже, чем образование оксидного слоя.

Согласно предложенным схемам [108, 109, 162] возможно, что на поверхности протекают две параллельные реакции – гидроксилирование

алюминия по схеме I (рис. 3.40),  $\text{Al}[\text{OH}]_{\text{адс}}$  с последующим образованием гидроксида и прямая оксидация алюминия с образованием поверхностного соединения  $\text{AlO}_{\text{адс}}$  по схеме II (рис. 3.40). Эти превращения согласуются с описанными в литературе и полученными нами экспериментальными данными об озонной деполяризации катодного процесса, а также известными данными о возможности протонирования озона в кислой среде [95]. Далее эти адсорбированные соединения последовательно превращаются в поверхностный гидроксид алюминия:



что приводит к снижению плотностей анодных токов алюминия. Образованный таким образом гидроксид за счет дегидратации превращается в оксид:

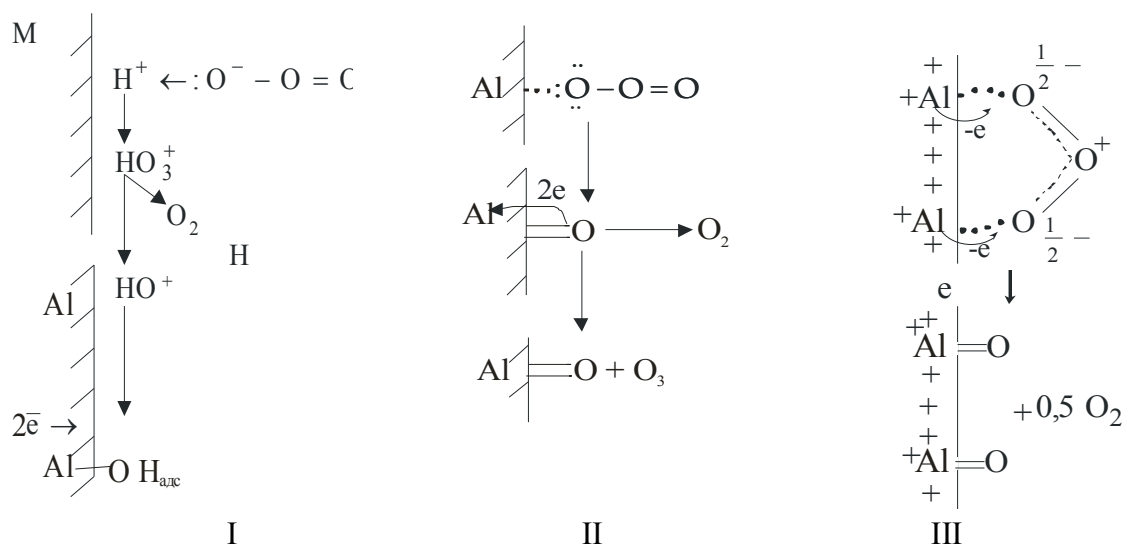


Рис. 3.40. Механизмы восстановления озона на алюминии:

I – гидроксилирование поверхности; II– оксидация поверхности (перенос кислорода от озона); III– двуцентровая 1,3–оксидация поверхности

Возможно, что в этой системе образование адсорбированного  $\text{AlO}_{\text{адс}}$  протекает также за счет двуцентровой 1,3–адсорбции озона на анодной поверхности металла, с последующим распадом хемосорбированных кластеров (рис. 3.40,сх.III). Этот процесс может приводить к образованию более

толстых оксидных слоев, по сравнению с кислородными и хорошо согласуется с квантово-химическими расчетами [95].

Увеличение температуры как озонируемой, так и неозонируемой сред приводит к росту скорости коррозии алюминия. Для не озонируемых сред (рис. 3.41а) дополнительная тепловая энергия активирует катодные процессы, плотности токов возрастают на порядок, тафелевский наклон становится равным  $0,06\text{ В}$ . В присутствии озона (рис. 3.41б) эти изменения незначительны, т.к. уменьшается растворимость озона и уже при  $t = 60^\circ\text{C}$  поведение металла в большей степени контролируется анодными процессами. Однако следует отметить, что в присутствии озона достигаются предельные анодные токи, характерные для пассивного состояния, т.е. формируется защитный оксидный слой, тогда как в растворах естественной аэрации плотности анодных токов равномерно растут.

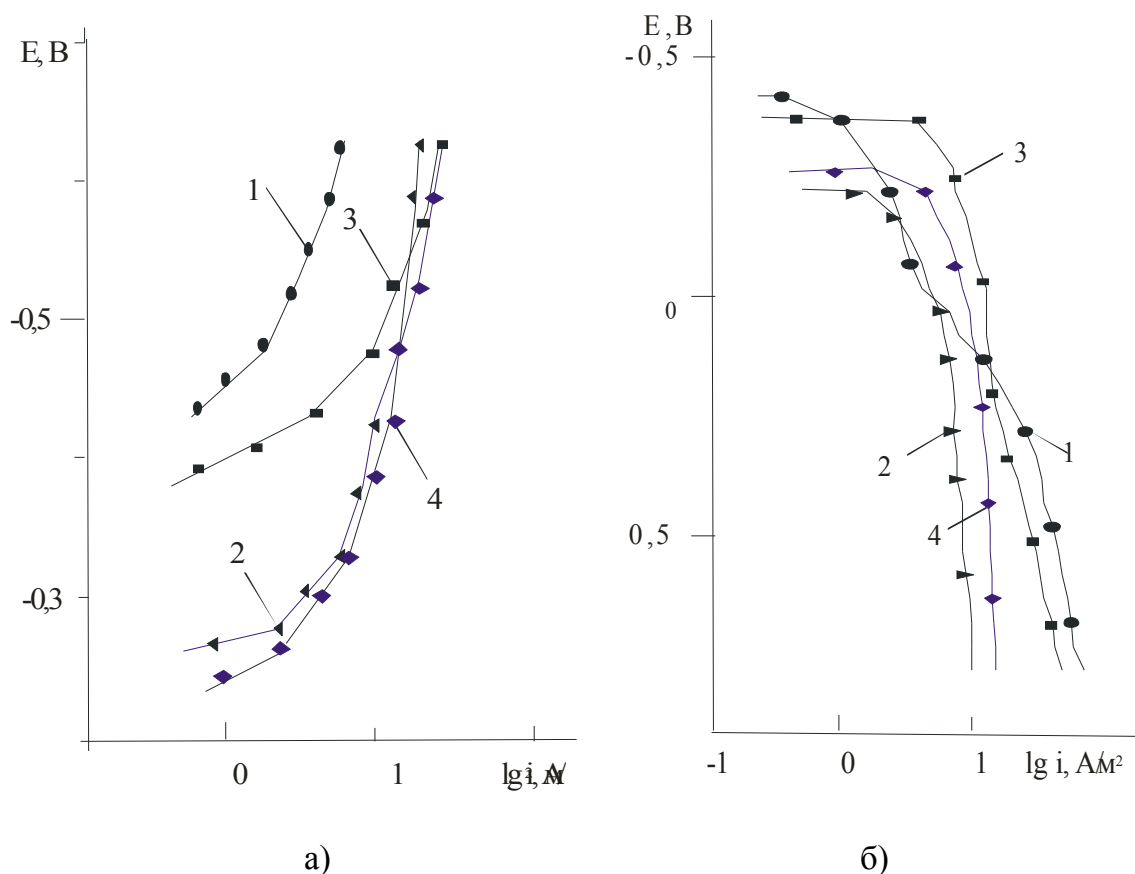


Рис. 3.41. Поляризационные кривые Al-АДО в 5%AsOH при температуре растворов: 1,2 –  $40^\circ\text{C}$ ; 3,4 –  $60^\circ\text{C}$ ; а) катодные; б) анодные; 1,3 – аэрируемые; 2,4 – озонируемые растворы

На основании полученных результатов можно говорить о том, что присутствие озона в уксуснокислой среде:

- снижает в 2–3 раза скорость коррозии, она в основном равномерная, но местами характеризуется наличием язвенной коррозии;
- существенно изменяет толщину оксидной пленки алюминия и увеличивает в 3–4 раза по сравнению с неозонированной средой;
- приводит к локальному разрушению защитного слоя, прежде всего по дефектным местам и локальному повышению рН приэлектродного слоя;
- скорость образования оксидов зависит как от концентрации окислителей в растворе, так и от их окислительной активности, согласно термодинамическим факторам, определяющими преимущественный путь окисления, вероятность образования оксидов в присутствии озона существенно выше [72].

### 3.6. Влияние озона на коррозию железа, кобальта

Проведенные коррозионные исследования показали, что железо и кобальт в растворах серной кислоты не склонны к пассивации, а электрохимическое поведение характеризуется увеличивающейся скоростью коррозии с повышением концентрации растворов, что соответствует литературным данным [163]. Коррозия этих металлов в кислых средах, идет преимущественно за счет водородных ионов (рис. 3.42а). В большинстве случаев при высокой концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворе концентрационная поляризация катодного процесса незначительна, что обусловлено большой подвижностью водородных ионов и наличием дополнительного перемешивания раствора у катода, выделяющимся газообразным водородом.

Введение озона в растворы серной кислоты незначительно влияет на катодные процессы на Fe электроде (рис. 3.42б), основной катодной реакцией остается выделение водорода. Потенциал коррозии смещается на 0,1 В положительнее, однако наклон катодных кривых становится менее зависимым от потенциала, т.к. накладывается реакция восстановления озона, но характерного излома, как у никеля в этой области не наблюдается, т.к. скорости реакций восстановления озона малы по сравнению с восстановлением водорода.

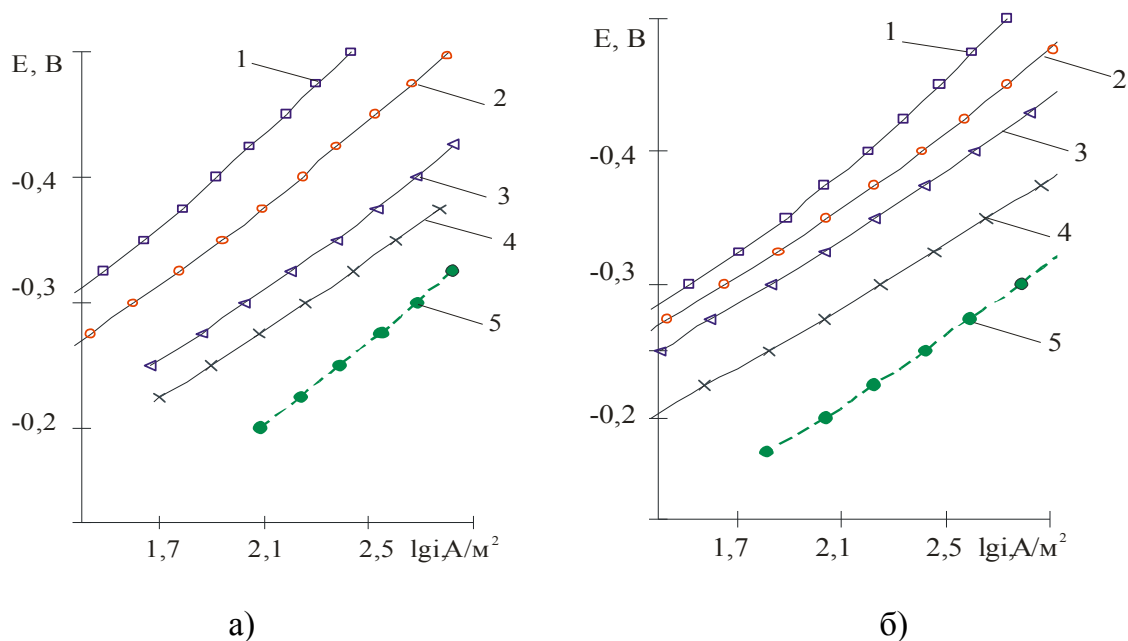


Рис. 3.42. Катодные поляризационные кривые Fe в растворах серной кислоты разных концентраций при 20<sup>0</sup> C: 1 – 2%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 20%; 5 – 40%.

а) аэрируемые; б) озонируемые растворы

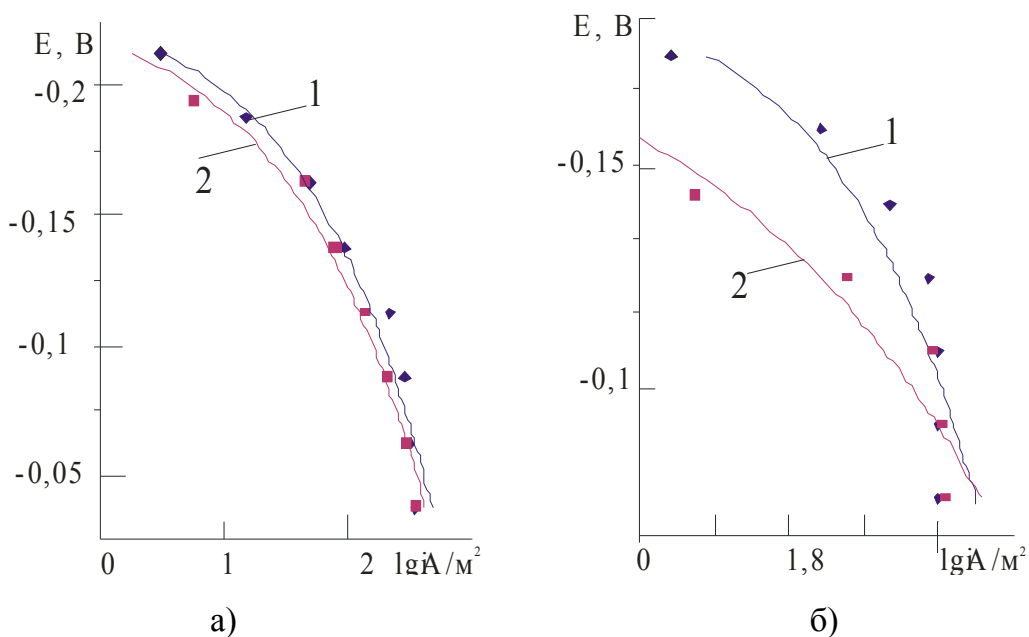


Рис. 3.43. Анодные поляризационные кривые Fe в растворах серной кислоты при 20<sup>0</sup> C: 1 – аэрируемые; 2 – озонируемые растворы; а) в 2%; б) – 40%

Анодные кривые в растворах малых концентраций ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) изменяются незначительно, но с ростом ее вблизи  $E_{\text{кор}}$  различие в плотностях тока достигает порядка величины (рис. 3.43). С повышением анодной поляризации Fe-электрода быстро достигаются одинаковые плотности токов с

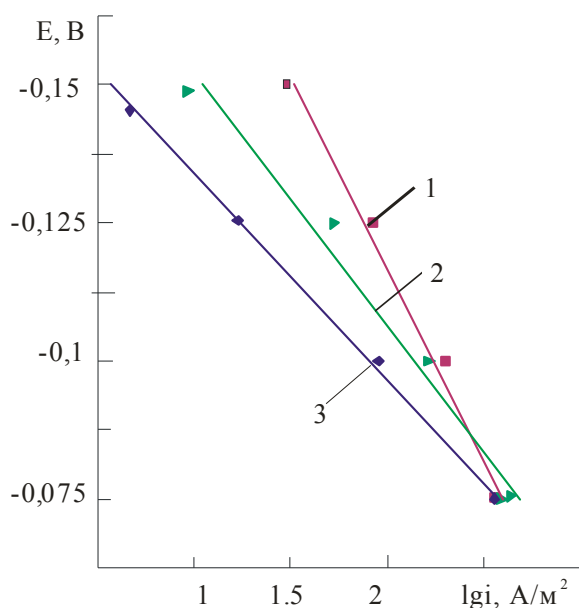


Рис. 3.44. Анодные поляризационные кривые Fe в озонируемых растворах серной кислоты разных концентраций при 20° С: 1 – 5%; 2 – 10%; 3 – 20%

озоном и без него, что связано с ростом активности ионов сульфата вытесняющих с поверхности кислород. Скорость растворения в присутствии озона увеличивается с ростом  $C_{H_2SO_4}$ , например, в 40%  $H_2SO_4$  скорость растворения железа повышается в 2–3 раза, наклон анодных кривых изменяется с 0,12 до 0,06 (рис. 3.44). Потенциалы коррозии (табл. 3.17) с ростом  $C_{H_2SO_4}$  до 40% немного смещаются в положительную сторону в средах как с озоном, так и без него и для Fe, и для Co. Интересно отметить, что для Fe в 70%  $H_2SO_4$  в аэрируемой среде  $E_{кор}$  резко смещается в отрицательном направлении, а в присутствии озона продолжает облагораживаться.

Таблица 3.17

**Потенциалы коррозии металлов  $E_{кор.}$ , устанавливаемые в растворах серной кислоты через  $t=60$  мин**

$C_{H_2SO_4}, \%$	Аэрированная среда		Озонируемая среда	
	Fe	Co	Fe	Co
2	–0,244	–	–0,221	–
5	–0,244	–	–0,218	–
10	–0,239	–	–0,209	–0,084
20	–0,228	–	–0,207	–0,047
40	–0,193	0,033	–0,169	–0,047
70	–0,502	0,011	–0,101	–0,080

В 70%  $H_2SO_4$  Fe и Co пассивируются (рис. 3.45, табл. 3.17) – что значительно снижает коррозию металлов, токи растворения в пассивной области небольшие  $i_{п}=0,38 A/m^2$  для Fe и  $i_{п}=0,19 A/m^2$  для Co. Введение  $O_3$  в



данную систему увеличивает предельные анодные токи и токи растворения в пассивном состоянии  $\text{Co} - i_{\text{п}} = 2,61 \text{ A/м}^2$  и  $\text{Fe} - i_{\text{п}} = 2,29 \text{ A/м}^2$ . С ростом температуры эта тенденция сохраняется – критические плотности токов в озонируемых растворах значительно ниже, а токи растворения в пассивном состоянии выше.

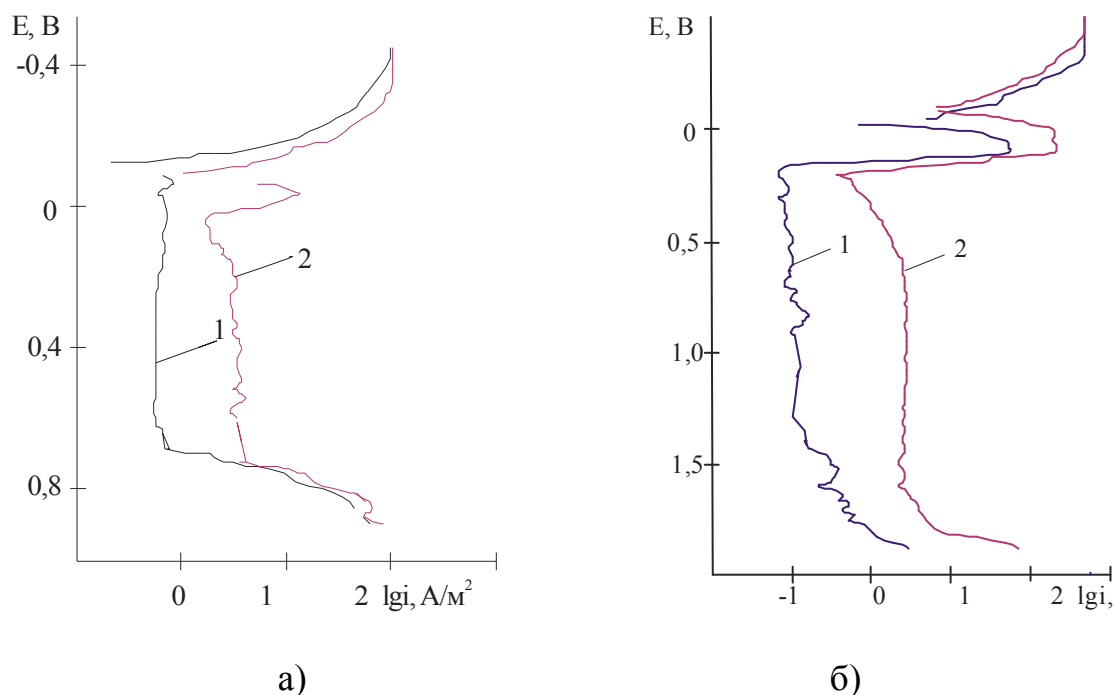


Рис. 3.45. Поляризационные кривые Fe–армко (а) и Со (б) в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
1 – аэрируемые, 2 – озонируемые растворы

Таблица 3.18

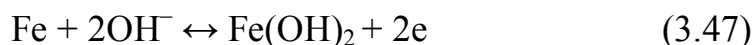
Электрохимические параметры Fe в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t = 20 \div 60^\circ\text{C}$

Параметр	Среда	Температура, $^\circ\text{C}$		
		20 $^\circ\text{C}$	40 $^\circ\text{C}$	60 $^\circ\text{C}$
Потенциал пассивации, $E_{\text{п}}, \text{В}$	аэрирование	–0,125	–0,100	–0,050
	озонирование	–0,100	–0,100	0,025
Потенциал коррозии $E_{\text{кор.}}, \text{В}$ (60мин)	аэрирование	–0,106	–0,114	–0,093
	озонирование	–0,101	–0,120	–0,125
Критическая плотность тока пассивации $i_{\text{кр.}}, \text{A/м}^2$	аэрирование	0,52	0,66	2,24
	озонирование	8,30	7,42	6,94
Плотность тока в пассивной области $i_{\text{п}}, \text{A/м}^2$	аэрирование	0,32	0,74	2,34
	озонирование	2,06	2,57	7,81

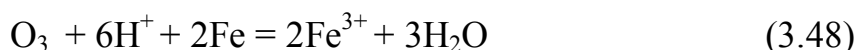
Известно [11, 15, 19, 24, 25, 115], что анодное растворение Fe в кислых средах происходит с участием ионов  $\text{OH}^-$  и анионов электролита, Участью ионов  $\text{OH}^-$  в анодном процессе способствует возможность их адсорбции на положительно заряженной поверхности. В соответствии с диаграммой Пурбэ для исследуемого нами интервала  $0,3 < \text{pH} < 2$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наиболее вероятным является равновесие:



Термодинамически возможной в рассматриваемой области потенциалов может быть реакция:



Растворение Fe в присутствии кислорода, образовавшегося в результате распада  $\text{O}_3$ , идет до образования  $\text{Fe}^{3+}$  согласно суммарной реакции:



Вероятно, реакция (3.48) и определяет ускорение анодного растворения Fe в присутствии  $\text{O}_3$ , хотя она и не отражается обычными диаграммами Пурбэ для низких pH. В кислых растворах объемная концентрация  $\text{OH}^-$  настолько мала, что для объяснения зависимости скорости анодного растворения железа от pH при потенциалах положительнее  $-0,4 \text{ В}$  выдвинуто предположение [15] о поверхностной диссоциации молекул воды с образованием адсорбированных  $\text{OH}^-$ . В последнее время определено [24], что начальные моменты контакта чистой незапассивированной поверхности Fe с кислым сульфатным раствором характеризуются протеканием нескольких быстро сменяющих друг друга процессов адсорбционного взаимодействия металла с водой и другими компонентами раствора. В течение нескольких первых миллисекунд протекает пассивация, связанная с накоплением на поверхности электрода хемосорбированных молекул воды. Последующая трансформация их в адсорбированные  $\text{OH}^-$ -группы приводит к быстрому кратковременному ( $< 50 \text{ мс}$ ) росту анодного тока. При более длительных экспозициях металла в растворе (сотни миллисекунд) первичная пассивация обусловлена накоплением на поверхности адсорбированных атомов водорода, конкурирующих за адсорбционные центры с молекулами воды.

При восстановлении озона на Fe электроде поверхностная концентрация  $\text{OH}^-$  должна возрасти при этом равновесный потенциал  $E_0$  реакции (3.48) сместиться в отрицательную сторону, что и наблюдается в эксперименте. В результате растворение Fe становится возможным в сернокислых растворах при потенциалах более отрицательных. Таким образом, восстановление  $\text{O}_3$  в разбавленных кислых электролитах вероятнее всего сопровождается образованием поверхностных гидроксильных групп, облегчающих переход катионов Fe в раствор.

В сульфатных растворах малой концентрации первичными пассиваторами Fe являются не ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , а продукты взаимодействия Fe с кислородом молекул воды. Согласно [163] ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  не могут оказать прямого влияния на скорость растворения Fe. Причиной этого является то, что, обладая большой гидратной оболочкой, они адсорбируются не непосредственно на поверхности металла, а на слое адсорбированных молекул воды. Эффект снижения скорости растворения Fe и появления пассивной области в концентрированных (70%-ных) растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3.45) связан с началом анодной реакции, где участвуют главным образом сульфат-ионы. Также известно [25], что ослабление коррозии без наложения тока с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в концентрированных растворах находится в прямой связи с сильным уменьшением активности воды. Вероятно, и в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  озон способствует изменению приэлектродного слоя, тем самым затрудняя влияние  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов. Следствием этого является увеличение в озонируемых растворах предельного тока на 1,5 порядка и тока в пассивной области на половину порядка по сравнению с аэрируемыми растворами.

При барботировании раствора 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  азотом (рис. 3.46) видно, что отдув кислорода азотом практически не влияет на коррозионное поведение железа. Присутствие кислорода или озона согласно поляризационным кривым не вносит заметного влияния. Однако гравиметрические исследования показывают рост скорости коррозии. Изменение  $E_{\text{кор}}$  на Fe в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с барботажем разных газов показывает (рис. 3.47), что с течением времени на электроде в безкислородной среде  $E_{\text{кор}}$  смещается отрицательнее, а в присутствии кислорода – положительнее, причем в присутствии озона заметна тенденция к большему росту. Существенной разницы в катодных и

анодных процессах на железном электроде с участием кислорода или озона нет, но при барботаже воздухом плотности токов в 2–3 раза выше.

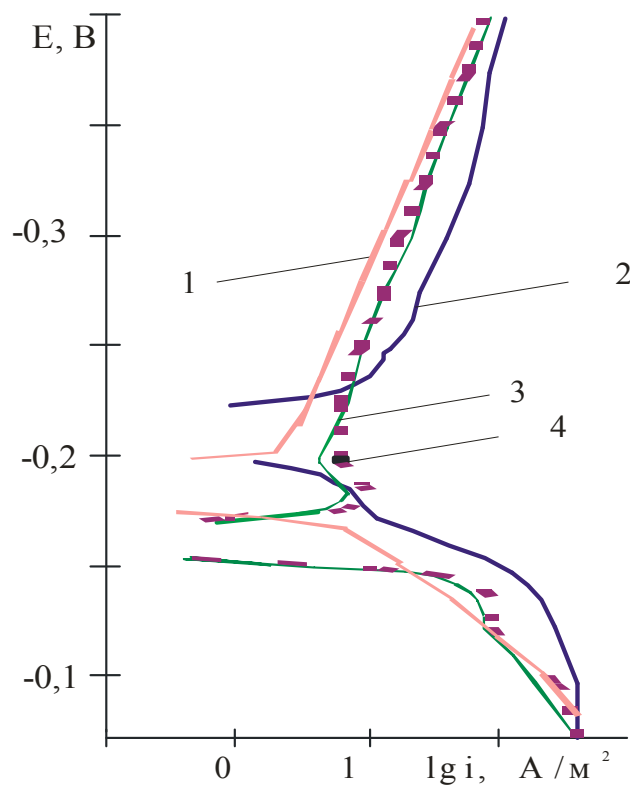


Рис. 3.46. Поляризационные кривые Fe в 10%  $H_2SO_4$  с барботажем газов: 1 – азота; 2 – воздуха; 3 – кислорода; 4 – озона, полученного из кислорода

ток  $i_{пр} \approx 30 A/m^2$ .

Известно [164], что в условиях повышенной концентрации ионов кобальта в приэлектродном слое образуются труднорастворимые соли и гидроксид кобальта, создающие экранирующую пленку. В этой пленке в сильноокислой среде при  $E \geq 0,095 B$  становится термодинамически возможным образование  $Co(OH)_2$ , а при  $E \geq 0,17 B$  —  $CoO$ , который при  $E > 0,77B$  преобразуется в более стабильный  $Co_3O_4$ , а последний при более положительных потенциалах окисляется до растворимого  $Co(OH)_3$  и т. д. Эта пленка, представляющая сложную смесь оксидов и гидроксидов с различной стабильностью и растворимостью, не способна обеспечить настоящее пассивирование.

Вопреки ожидаемой аналогии Co в своем анодном поведении качественно отличается от Ni и Fe и очень трудно пассивируется в кислых средах, что соответствует литературным данным [164-165]. Для анодного поведения Ni в сильноокислых средах характерна сложная форма поляризационной кривой с несколькими максимумами тока и пассивными областями. В такой же среде Co настоящего пассивного состояния не достигает, но его поляризационные кривые также имеют сложный вид (рис. 4.45б). Кобальт не пассивируется вплоть до  $E \approx 1,7B$ . При  $E \geq 0,1 B$  достигается довольно высокий предельный

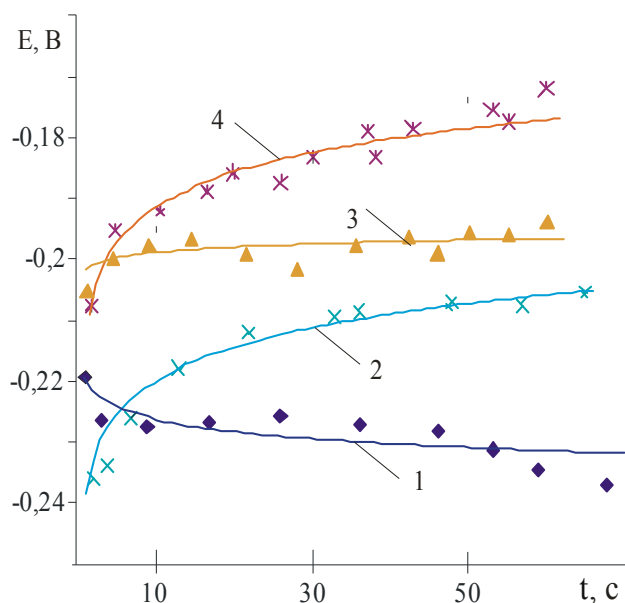


Рис. 3.47. Изменение  $E_{кор}$  во времени на Fe в 10%  $H_2SO_4$  с барботажем газов: 1 – азота; 2 – воздуха; 3 – кислорода; 4 – озона, полученного из кислорода

Характерные для Co сравнительно высокие значения плотности тока в пассивном состоянии свидетельствуют о значительной дефектности пассивирующей пленки. Степень дефектности и связанная с ней скорость растворения пассивного металла весьма чувствительны к природе и содержанию присутствующих в растворе анионов, способных к абсорбции в пленке. В процессе исследований электрохимического поведения Co в сернокислых растворах выявлена ярко выраженная способность к питтингообразованию. Оче-

видно, анионы  $SO_4^{2-}$  локально повышают степень дефектности структуры покровных пленок, что приводит к питтингообразованию. С уменьшением кислотности растворов конкурентная абсорбция ионов  $SO_4^{2-}$  и  $OH^-$  приводит к абсорбционному вытеснению сульфат-ионов анионами гидроксила. С введением  $O_3$  на исследуемых образцах питтингообразование значительно уменьшается или прекращается полностью. Это происходит в результате того, что добавление  $O_3$  стимулирует образование ионов  $OH^-$  в приэлектродном слое, которые обладают большей подвижностью (в результате меньшей гидратированности) и вытесняют с поверхности металла ионы  $SO_4^{2-}$ , способствующие образованию питтингов.

Табелев коэффициент для Co в 5%  $H_2SO_4$   $b_c$  составляет 0,12 В, что согласуется с данными [165]. Анодные поляризационные кривые Co полученные в нашей работе [166], а также полученные в 0,5 М  $H_2SO_4$  показывают, что Co имеет очень узкую область пассивности, что подтверждает вывод о его трудной пассивируемости в сернокислых растворах.

Таблица 3.19

**Потенциал коррозии Со в 10%  $H_2SO_4$  при  $t = 20 \div 60^\circ C$**

Среда	$E_{кор.}, B (60мин)$		
	$20^\circ C$	$40^\circ C$	$60^\circ C$
Аэрирование	–	–0,132	–0,140
Озонирование	–0,084	–0,091	–0,106

В интервале  $0 < pH < 1$  пассивация не наблюдается, но в 70%  $H_2SO_4$  из-за резкого снижения активности воды, слабой диссоциации молекул  $H_2SO_4$  pH возрастает до 1,5, появляется продолжительная область в которой Со пассивен (рис. 3.45б). Введение  $O_3$  снижает скорость образования пассивирующей пленки, а также способствует увеличению ее дефектности, что выражается в увеличении критических токов пассивации на половину порядка и увеличению скорости коррозии в пассивной области на 1,5 порядка. С уменьшением концентрации растворов  $H_2SO_4$   $E_{кор}$  смещается в сторону отрицательных значений, как для аэрированных так и озонируемых растворов (табл. 3.19, рис. 3.48). При больших концентрациях растворов  $H_2SO_4$  (40% и выше)  $E_{кор}$  кобальта в озонируемых концентрированных растворах смещается в сторону отрицательных значений, а в аэрируемых – становится положительнее.

Увеличение температуры озонируемого 10%-ного раствора  $H_2SO_4$  до  $60^\circ C$  приводит к смещению  $E_{кор}$  кобальта (табл. 3.19), в отличие от железа, в отрицательную сторону, максимально на 0,025 В. На катодное поведение Со в 10%  $H_2SO_4$  процесс озонирования оказывает незначительное влияние, но озонирование заметно снижает  $Q_a$  анодных реакций, облегчая весь анодный процесс. То есть, озонирование стимулирует коррозию Со в 10%-ном растворе  $H_2SO_4$  по сравнению с такими же аэрируемыми растворами.

Исследования изменения  $Q_a$  в результате озонирования растворов  $H_2SO_4$  на Fe проводились в 70%  $H_2SO_4$ , т.к. Fe является основой сталей, а не легирующей добавкой и только при концентрации 70% и выше происходит пассивация данного металла. Поэтому представляет интерес изучить влияние  $O_3$  на  $Q_a$  данного металла в условиях, когда он может пассивироваться. В исследуемом диапазоне концентраций (2%÷70%  $H_2SO_4$ ,  $20^\circ C$ ) при концентрации 70%  $H_2SO_4$  достигается минимальная активность иона

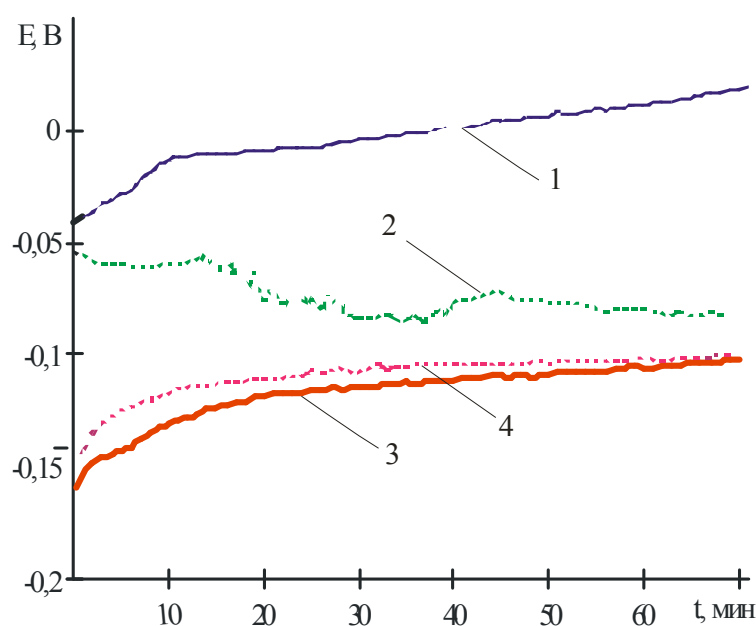


Рис. 3.48. Изменение потенциала коррозии во времени Co (1, 2) и Fe (3, 4) в аэрируемых и озонируемых 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,3 – аэрируемые, 2,4 – озонируемые растворы

водорода ( $a_{\text{H}^+}=0,037$  г·ион/л) и воды в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,288), но максимальная ионная сила раствора 34,5 и коэффициент активности кислоты (0,786). Результаты исследований показали, что в 70%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  воздействие  $\text{O}_3$  на Fe при анодной поляризации оказывается незначительным, но озонирование сильно

затрудняет катодный процесс на Fe (рис. 3.49). Это является результатом того, что и так мало активный ион водорода при данной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаимодействует в первую очередь с активным озоном, чем еще более затрудняет катодные реакции на Fe. То есть, озонирование тормозит коррозию Fe в 70%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , по сравнению с такими же аэрируемыми растворами.

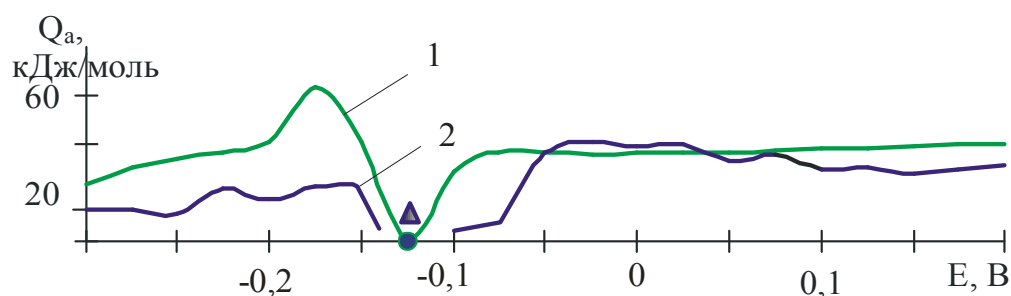


Рис. 3.49. Зависимость кажущейся энергии активации  $Q_a$  от потенциала Fe электрода в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вблизи  $E_{\text{кор}}$ : 1 – аэрация; 2 – озонирование (● и Δ –  $E_{\text{кор}}$ , полученные по поляризационным кривым)



Таким образом, введение озона в растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- слабо влияет на  $E_{\text{кор}}$  железа и кобальта, но смещает  $E_{\text{кор}}$  кобальта с повышением температуры в отрицательную сторону, а железа – в положительную;
- способствует образованию поверхностных активных кислородных частиц в слабых растворах, которые облегчают переход катионов Fe в электролит при потенциалах отрицательнее  $E_{\text{кор}}$ ;
- увеличивает скорость коррозии Fe, Co как в слабых, так и в концентрированных растворах;
- снижает питтингообразование кобальта в результате конкурирующего вытеснения ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  образующимися при восстановлении озона активными частицами.

### Выводы к главе 3

1. Впервые проведено комплексное изучение коррозионно–электрохимического поведения никеля, хрома, молибдена, железа, титана, алюминия, железа и кобальта в озонируемых кислых средах разных концентраций, температур и выявлено неоднозначное влияние озона на анодные процессы.

2. Установлено, что озонирование кислых сред смещает потенциал коррозии всех исследованных металлов в положительную сторону, в результате  $E_{\text{кор}}$  устанавливается в области активного растворения для никеля, активно–пассивного перехода для алюминия, пассивной области – для хрома, титана, транспассивной – для молибдена и приводит их к разной скорости растворения.

3. Выявлено, что озон при низких потенциалах оказывает некоторое специфическое действие на кинетику растворения металлов, за счет катодного процесса, связанного с восстановлением озона через активные формы кислорода с участием водорода или его ионов и наличия химического растворения наряду с электрохимическим. При потенциалах выше  $0,3\text{В}$  проявляется действие озона, как пассиватора коррозии, за счет притока электронной плотности к поверхностным атомам металла и приводит к постепенному окислению его до высших валентностей.

4. Определено, что озон ускоряет формирование оксидной пленки металлов, значительно увеличивает их толщину от  $5 \div 10$  нм до  $35 \div 160$  нм и меняет химический состав пленок, которые состоят из слоев разных молекулярных форм, отличающимися разным распределением кислорода по толщине пленки. Полученные результаты позволяют предполагать более сложную, по сравнению с кислородом, модель оксидного слоя:  $\text{Me} \rightarrow \text{MeO}$  и  $\text{Me}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3$  и  $\text{MeO}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{O}_3$  и  $[\text{Me}(\text{OH})\text{An}]^+$ .

5. Термодинамическими расчетами показано, что вклад озона в образование оксидных пленок выше, чем кислорода и со времени происходит их "старение", за счет процессов дегидратации.

6. Установлено, что озон в кислых растворах снижает наводороживание металлов, взаимодействуя с водородом, диффундирующим из объема электрода, а также способствует растворению гидридов и этот эффект в 3–4 раза выше, чем в присутствии кислорода.

7. Определено, что озон снижает растворение  $\beta$ -фазы титана в растворах соляной кислоты, и, соответственно вероятность зарождения межкристаллитной коррозии сварных соединений.

8. Выявлено, что при поляризации металлов в озонируемых кислых средах наблюдаются колебания плотности тока, которые свидетельствует об изменениях в адсорбционном слое. Частота, амплитуда колебаний зависит от природы материала, а также потенциала электрода, максимальная амплитуда их достигается при потенциалах образования оксидов металлов низшей валентности.

## Глава 4

### ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА НА КОРРОЗИЮ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Высокая коррозионная стойкость нержавеющей сталей связана в основном с тем, что в самых разнообразных внешних условиях эти стали находятся в состоянии пассивности. Восстанавливающие кислоты или смеси кислот имеют тенденцию смещать катодные кривые в область более низких потенциалов, тем самым, способствуя коррозии металла. Окислительные растворы смещают катодные кривые к более высоким потенциалам и благоприятствуют пассивации, если только не попадают в области активного и неустойчивого состояния. При определенных условиях в серной кислоте, можно добиться стабильной пассивности практически любой нержавеющей стали. Повышение концентрации кислоты ее температуры способствует переводу в активное состояние. Для сталей с 13% содержанием хрома пассивность возможна только в очень слабых растворах серной кислоты, а коррозия в активной области протекает с высокими скоростями. Для ферритных сталей с более высоким содержанием хрома область концентраций, в которых стали находятся в пассивном состоянии, несколько шире. Присутствие никеля, а в некоторых случаях и молибдена не только усиливает пассивность сталей, но и замедляет коррозию в активном состоянии. Наличие в кислотах даже небольших количеств восстановительных или окислительных примесей может расширить или сузить область пассивности.

Цель главы – изучить зависимости коррозионно-электрохимического поведения сталей и сплавов в озонируемых кислых средах с учетом технологических параметров озонных синтезов, установить особенности действия озона на их коррозию, закономерности влияния основных легирующих добавок на коррозионную стойкость сталей и сплавов в озонируемых растворах кислот и определить способы защиты их от коррозии.

Удобным методом позволяющим понять механизм нарушения пассивности, определить влияние состава, структуры стали на коррозию ме-

талла, выявить закономерности воздействия внешних факторов, являются потенциодинамические и потенциостатические исследования [1].

Известно [77, 79, 106], что для сталей с 10%÷13% содержанием хрома пассивность возможна только в очень слабых растворах серной кислоты, а коррозия в активной области протекает с высокими скоростями. Для ферритных сталей с более высоким содержанием хрома область концентраций, в которых стали находятся в пассивном состоянии, несколько шире [77, 121]. Присутствие никеля, а в некоторых случаях и молибдена приводит не только к большей пассивации сталей, но и замедляет коррозию в активном состоянии. Наличие в кислотах даже небольших количеств восстановительных или окислительных примесей может расширить или сузить область пассивности. Ранее автором данной работы [112, 113] исследовано поведение нержавеющей стали в растворах  $H_2SO_4$  концентрацией до 20%, где определено, что они являются стойкими и некоторые могут быть использованы как конструкционные. Коррозионная стойкость нержавеющей стали объяснялась действием озона, как эффективного деполяризатора катодных процессов. Однако многие процессы органического синтеза выгоднее проводить в средах 30%÷40%-ных концентраций [35, 56], являющихся наиболее коррозионно-активными, поэтому представляло интерес исследовать их поведение в растворах средних концентрациях.

#### **4.1. Влияние озона на коррозию стали 12X18H10T в серной кислоте**

Известно [52], что соотношение «18–8» наиболее экономичная концентрация хрома и никеля, приводящая к аустенитной структуре стали и отличающаяся повышенной коррозионной стойкостью. Однако обычные хромоникелевые стали в широкой области опасных средних концентраций серной кислоты совершенно нестойки. Согласно полученным поляризационным кривым стали 12X18H10T (рис. 4.1) в растворах  $H_2SO_4$  концентрацией 30, 40%-тов видно, что критический ток пассивации увеличивается с  $1,9 \text{ А/м}^2$  до  $45,0 \text{ А/м}^2$ , расширяется область активного растворения, при этом  $E_{\text{кор}}$  практически не изменяется и в течение 30 мин выходит на свое стационарное значение (табл. 4.1). Электроды после анодной поляризации покрыты тонким серым оксидом, который непрочно сцеплен с металлом,

что характерно для оксидов хрома и никеля. При этом растворы окрашены в желтый цвет, что связано с образованием растворимого оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 4.1

Электрохимические параметры стали 12X18H10T в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t=20^\circ\text{C}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \%$	Озони- рование среды	Критический потенциал пассивации $E_{\text{кр}}, \text{В}$	Критическая плотность тока $i_{\text{кр}}, \text{А/м}^2$	Скорость раство- рения в пассивном состоянии $i_{\text{п}}, \text{А/м}^2$	Потенциал коррозии (1ч) $E_{\text{кор}}, \text{В}$
20	–	–0,10	6,32	0,161	–0,14
	+	–	–	0,104	0,70
30	–	–0,10	18,13	0,122	–0,10
	+	–	–	0,035	0,65
40	–	–0,05	45,30	0,161	–0,09
	+	–0,02	18,21	0,820	–0,08
70	–	–0,05	31,02	0,125	–0,10
	+	0,15	53,10	0,163	0,10

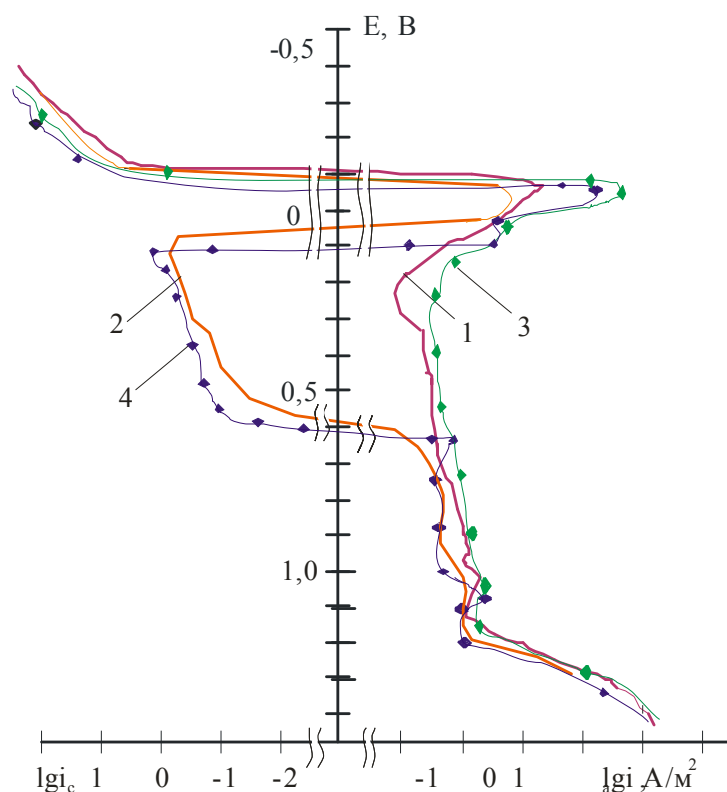
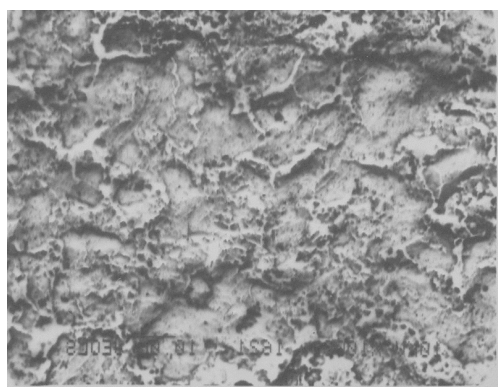


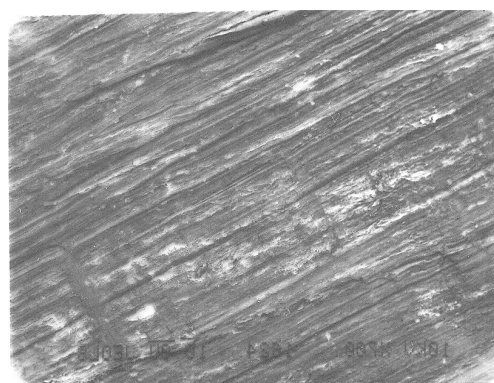
Рис. 4.1. Поляризационные кривые стали 12X18H10T в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентраций: 1, 2 – 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3, 4 – 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 1, 3 – аэрированные, 2, 4 – озонируемые растворы

Устанавливающийся  $E_{\text{кор}}$  попадает в область активного растворения и процесс коррозии протекает интенсивно, т.е. активности содержащихся в растворе ионов водорода недостаточно, чтобы достичь предельных токов и перевести металл в пассивное состояние. Растворение стали 12X18H10T в аэрируемых 30%-ных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протекало интенсивно, и на всем протяжении эксперимента выделялся водород. За счет увеличения количества переносчиков заряда  $\text{SO}_4^{2-}$  возросла скорость растворения в пассивном состоянии.

Введение  $\text{O}_3$  в коррозионную систему изменяет ход поляризационной кривой в 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 4.1), отсутствует область активного растворения. Озонирование способствует росту эффективных энергий, затрудняя коррозионный процесс (табл. 4.2). Согласно микрофотографиям образцов стали (рис. 4.2) после 24 часового пребывания в 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с озоном (б) и без него (а) видно, что в не озонируемом растворе идет сильное растворение с образованием язв, а с озоном даже не растравились полосы от механической обработки образца.



а)



б)

Рис. 4.2. Микрофотографии образца стали 12X18H10T после 24 часов пребывания в 30%-ном растворе серной кислоты  
а) естественная аэрация, б) озонирование (x450)

В 40%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  влияние озона значительно меньше – область активного растворения также существует, как и в аэрированных растворах, хотя предельный ток пассивации уменьшается в 2,5 раза с  $45,0 \text{ A/m}^2$  до  $17,6 \text{ A/m}^2$ . Поляризационная кривая характеризуется наличием «катодной петли», область перепассивации практически не изменяется для всех сред и характерна поведению хрома (см. ниже рис. 4.16).

Таблица 4.2

**Значения эффективных энергии активации сталей и сплавов в растворах  $H_2SO_4$  вблизи  $E_{кор}$ .**

Потен- циал, В	Энергия активации, кДж/моль (40%-ный раствор $H_2SO_4$ )					
	12X18H10T (30%)		ЭИ-943		Хастеллой-В	
	аэрируемые	озонируем.	аэрируемые	озонируем.	аэрируемые	озонируем.
-0,3	27,216	40,626	36,814	36,802	157,546	72,295
-0,25	39,761	51,034	50,038	44,462	140,882	93,958
-0,2	41,607	50,809	64,463	48,063	120,668	99,710
-0,15	45,360	52,366	74,126	41,388	101,337	84,960
-0,1	68,776*	29,573*	81,679	29,118	75,267	66,003
-0,05	82,128	138,978	84,426	15,505	5,465	44,324
0	128,032	155,083	44,487	7,690	40,230	20,445
0,05	96,301	88,107	17,586*	2,481	14,192	16,689
0,1	97,219	84,206	33,230	12,524	32,032	10,203
0,15	92,588	97,915	24,275	49,064*	1,211	4,187
0,2	102,261	82,191	15,321	21,443	69,047*	-73,760
0,25	76,451	75,153	11,037	8,464	56,522	89,288*
0,3	63,616	81,094	1,293	11,943	49,338	75,362
0,35	40,148	98,780	60,767	15,169	40,732	28,629
0,4	41,824	87,082	11,623	7,002	56,800	43,543

\* – энергия активации при потенциале коррозии сплава в данных условиях.

Критическая плотность тока пассивации  $i_{кр}$  и скорость растворения стали в пассивном состоянии  $i_{п}$  с введением  $O_3$  существенно уменьшается в 20% ÷ 40%  $H_2SO_4$ , но становится выше в 70%  $H_2SO_4$ .

Проведенные гравиметрические исследования полностью подтверждают результаты, полученные из поляризационных кривых (табл. 4.3), что *позволяет* использовать их при оценке коррозионного поведения нержавеющей сталей в озонируемых средах. При проведении экспериментов на общую коррозию образцы стали 12X18H10T в первый час пребывания в озонируемой среде покрывались тонким, черным, рыхлым, легко смываемым налетом. Растворы 30, 40 и 70%-ной серной кислоты окрашивались в светлый грязновато-зеленый цвет. Затем они постепенно осветлялись, а образцы приобретали чистую, светло-матовую поверхность, которая через 100 ч пребывания в растворе с озоном снова слегка темнела. Скорость



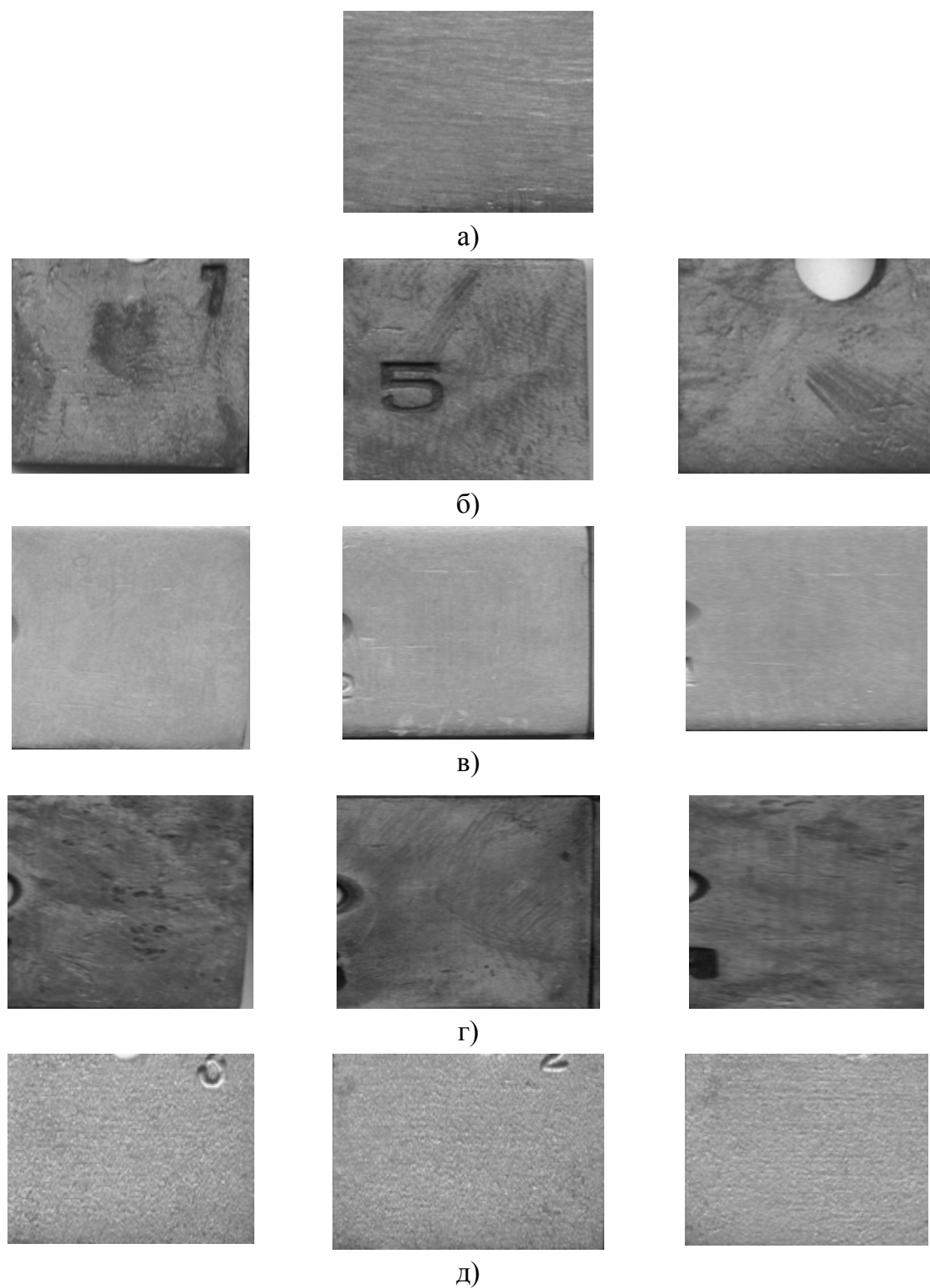


Рис. 4.3. Образцы стали 12X18H10T (а – исходный образец) после 100 ч пребывания в растворах  $H_2SO_4$ : б), в) – 30%, г) – 40%, д) – 70%; б) – аэрируемые; в, г, д) – озонируемые растворы

Таблица 4.3

**Скорость коррозии стали 12X18H10T в растворах  $H_2SO_4$ ,  $t=20^0\text{ C}$**

Скорость коррозии $K_m, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Концентрация растворов $H_2SO_4$ , %			
	20	30	40	70
аэрируемые растворы	6,210	8,541	10,641	1,497
озонируемые растворы	0,030	0,891	10,256	1,788

коррозии  $K_m$  в озонируемой 30%  $H_2SO_4$  снижается на порядок по сравнению с аэрируемыми средами. Сталь из состояния малостойкой переходит в состояние пониженной стойкости. Поверхность образцов после 100 ч испытаний в 30% $H_2SO_4$  (рис. 4.3б) имела грязно–серый неровный налет, а после озонируемых растворов покрывалась чистым ровным металлическим оксидом (рис. 4.3 в), который по цвету светлее исходного образца (рис. 4.3а). На микрофотографиях (рис. 4.4) образцов, находившихся в исследуемых средах, виден язвенный характер коррозии в растворах естественной аэрации и шероховатая, мелкодисперсная поверхность после озонируемых.

В 40%–ной  $H_2SO_4$  после аэрируемого и озонируемого растворов существенного различия в значениях  $K_m$  не наблюдается, скорость коррозии высокая, хотя после озонируемой среды она немного ниже (табл. 4.3).

На образцах образуется толстый маслянистый налет, который легко удаляется, под налетом местами формируются питтинги (рис. 4.3г). Очевидно, что для пассивации поверхности стали в 40% $H_2SO_4$  необходима большая концентрация окислителя  $O_3$ , либо более интенсивный его подвод.

В растворах  $H_2SO_4$  средних концентраций вследствие конкурирующей адсорбции на поверхности металла активного кислорода и ионов  $SO_4^{2-}$  растут плотности токов в пассивном состоянии и активируются анодные реакции, где участвуют главным образом сульфат–ионы. В результате образуется непрочная, дефектная оксидная пленка, через которую легко проникают ионы  $SO_4^{2-}$ , способствующая образованию питтингов. Межкристаллитная коррозия, столь опасная и вероятная для данной стали в растворах серной кислоты, при озонировании сред не наблюдается, коррозия развивается равномерно по всей поверхности металла.

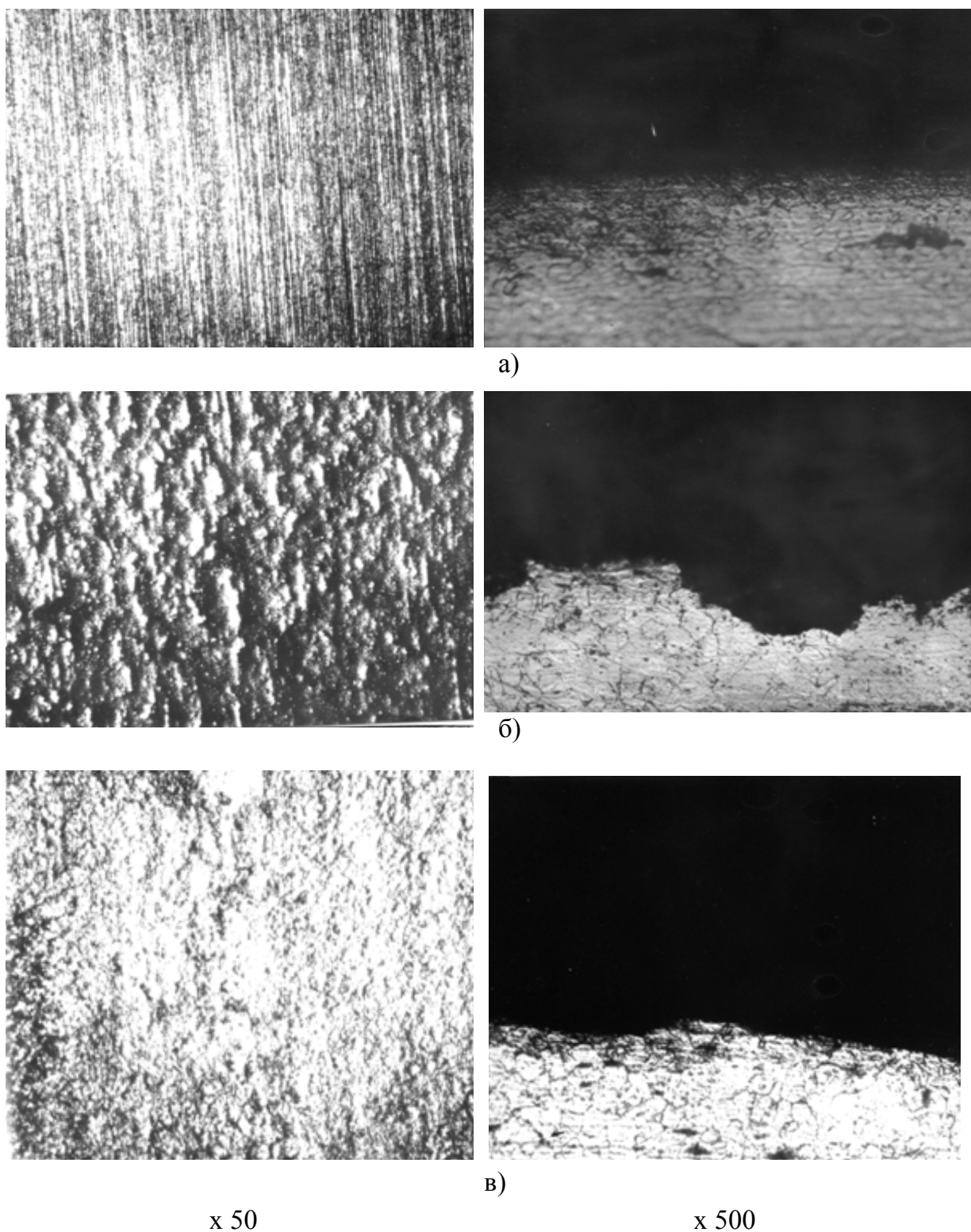


Рис. 4.4. Микрофотографии стали 12X18H10Т (а– исходный образец)  
после 100 ч. пребывания в растворах 30% $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
б ) – аэрированные, в) – озонируемые растворы

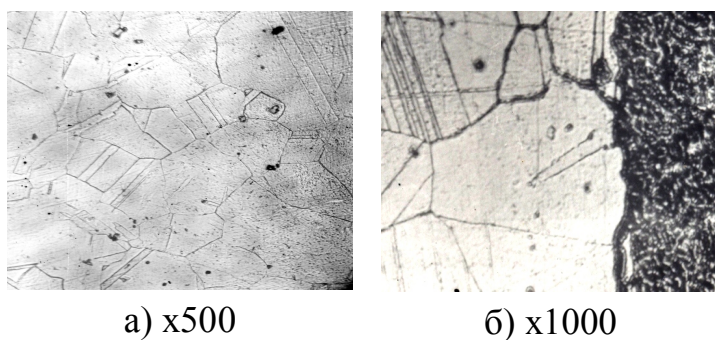


Рис. 4.5. Микроструктура  
сенситизированной стали 12X18H10T  
после озонируемой 40% $H_2SO_4$  (250 ч):  
а) основного металл; б) сварное соединение

Исследования на предварительно сенситизированных образцах сталей в озонируемых средах МКК не выявили (рис. 4.5а), в случае сварных соединений, где шло развитие МКК в присутствии озона произошло снижение ее или полное прекращение (рис. 4.5б).

В 70% $H_2SO_4$  скорость коррозии значительно снижается (табл.4.3) по сравнению с 40%-ным раствором, но в озонируемой среде больше, чем в аэрируемой. Поверхность металла покрывается слоями похожими на солевые отложения, которые трудно снимаются, но легко растворяются в воде. После удаления данных слоев открывается чистая, но шероховатая поверхность металла (рис. 4.3д). Здесь необходимо учитывать влияния коррозионно-активного компонента серной кислоты — аниона  $SO_4^{2-}$  (максимум концентрации которого приходится на ~50%  $H_2SO_4$ ) — принимающего непосредственное участие в изменении энергетического состояния ионов металлической решетки.

Следует отметить, что на поляризационной кривой (рис. 4.6) в озонируемой 40% $H_2SO_4$  присутствует область активного растворения в виде "анодной петли" с высокими значениями критической плотности токов. В нержавеющей стали d-электронные вакансии хрома заполняются электронами, заимствованными от атомов железа, и пока все вакансии хрома не заполнены, коррозионное поведение (зависимость  $E-I_{gi}$ ) нержавеющей сталей, например, 12X18H10T, 08X22H6T и подобно поведению хрома. Однако сохраняется пассивная область с невысокими плотностями токов, что позволяет применять анодную защиту и, следовательно, расширить область применения стали в растворах средних концентраций наиболее опасных с точки зрения коррозии.

Нами проведено исследование растворов с продуктами коррозии сплава 12X18H10T с целью определения селективного растворения (рис. 4.7). Оно показало, что в 30–40%-ных растворах озонируемой серной кислоты никеля и хрома переходит в раствор меньше, чем в не озонируе-



мой среде. Железа в 30% $H_2SO_4$  в присутствии озона оказалось меньше, чем без него, а в 40% $H_2SO_4$  – больше.

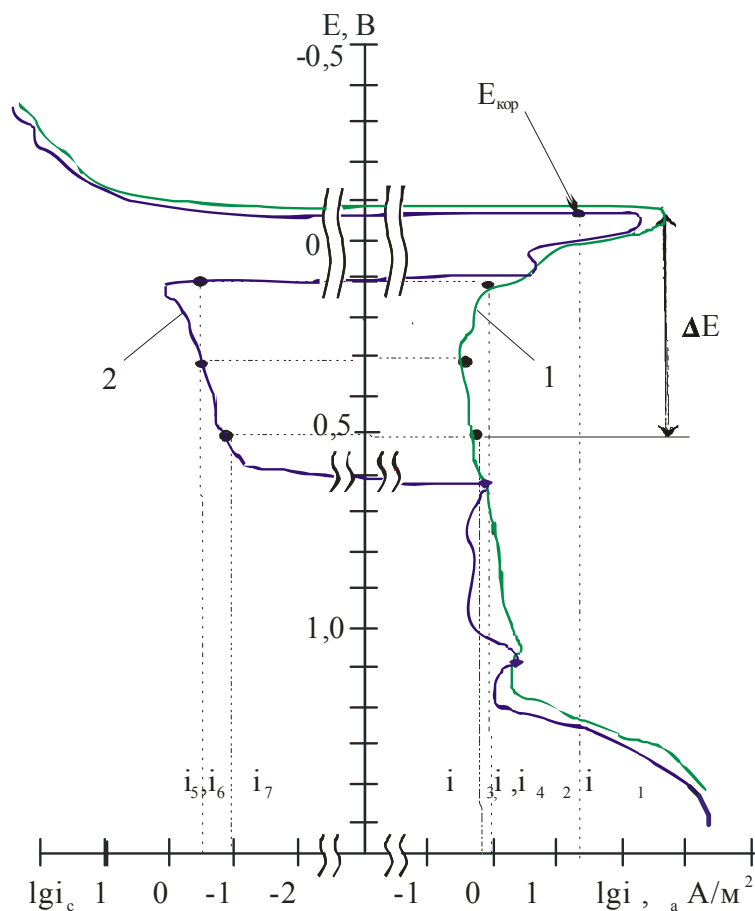


Рис. 4.6. Поляризационные кривые стали 12X18H10T в растворах 40%  $H_2SO_4$ :  
1 –аэрированный, 2– озонируемый растворы

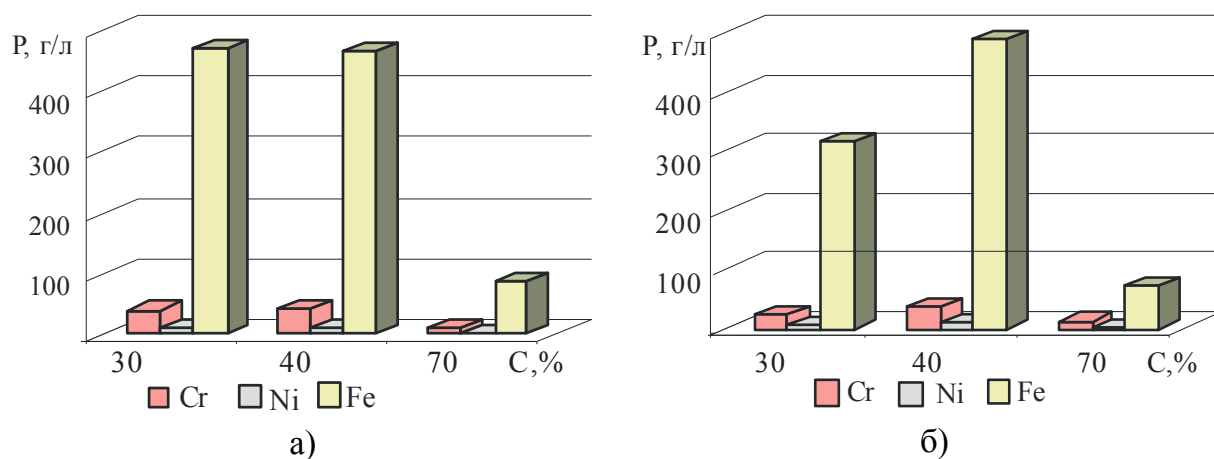


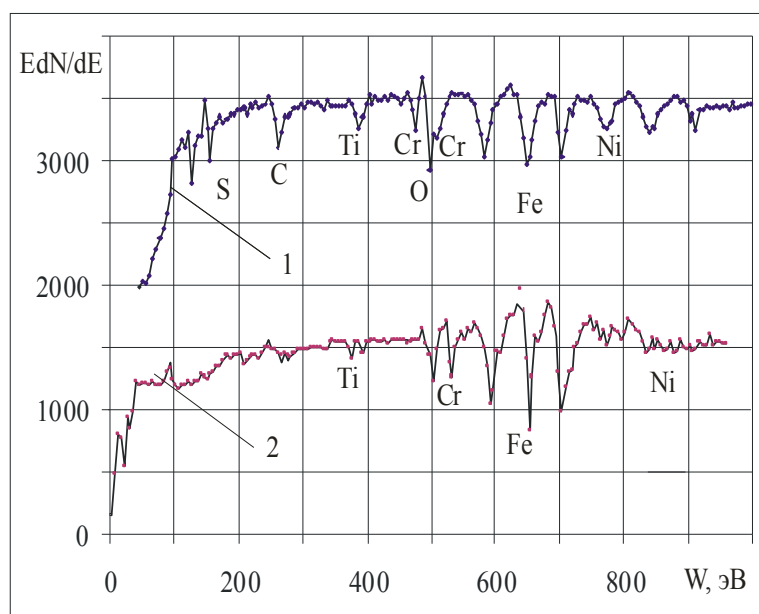
Рис.4.7. Селективность растворения Р элементов стали 12X18H10T в растворах серной кислоты разных концентраций  $C\%$ :  
а) аэрированная, б) озонируемая среды

Следовательно, резкое увеличение растворения именно железа приводит к росту скорости коррозии на порядок в озонируемых растворах при увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 30% до 40%. Согласно коэффициентам селективного растворения  $Z$  стали 12X18H10T после 100 часового пребывания в 30–40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получили, что хрома выходит в раствор в два раза больше, чем никеля. Следовательно, на поверхности стали образуется избыток Ni или комплексных соединений никеля, затрудняющих протекание анодного процесса. При введении озона потенциал коррозии становится намного положительнее, что способствует скорости окисления Fe, Cr до более высоких валентностей. Такие оксиды хорошо растворимы, тогда как никель может окисляться только до  $\text{Ni}^{3+}$ , образуя достаточно прочные пленки.

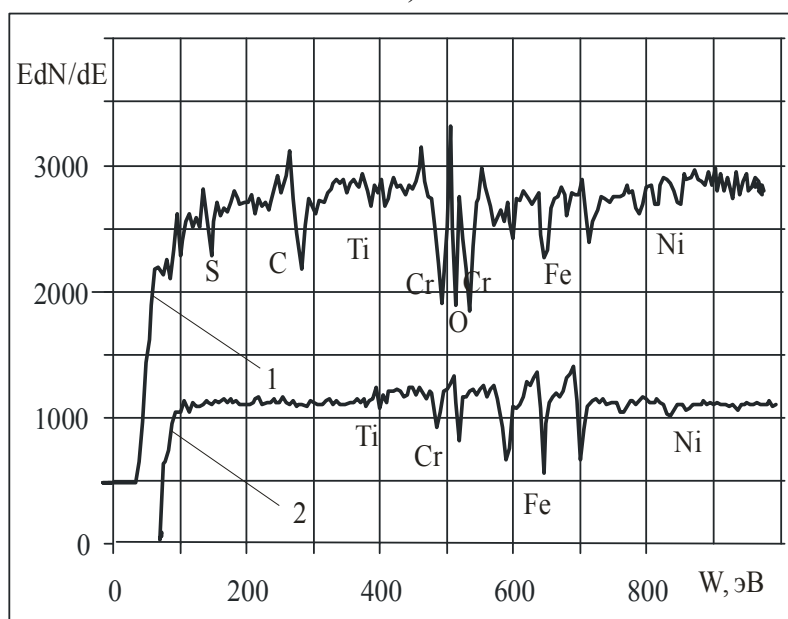
Если за единицу принять количество растворенного железа, то соотношение  $\text{Fe} \div \text{Cr} \div \text{Ni}$  одинаково  $1 \div 0,08 \div 0,02$ , как с озоном, так и без него и этот факт опровергает предположение о селективности растворения стали под действием озона. Следовательно, поскольку скорости растворения всех трех компонентов сплава, отнесенные к единице поверхности занимаемой данным компонентом, практически одинаковы, то все три компонента при растворении характеризуются одними и теми же кинетическими параметрами. Идет образование тонкой, плотно прилегающей к поверхности пассивирующей оксидной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$ , а наличие озона приводит к ускорению окислительных процессов, доокислению, увеличению и отслаиванию пленки.

Проведенный анализ элементного состава поверхности стали 12X18H10T при помощи оже-спектров (рис. 4.8а) показал, что после суточного пребывания образцов в 30%-ном растворе серной кислоты основным элементом остается железо, но его существенно меньше, чем в основе образца как для аэрированных, так и для озонированных сред.

Причем в случае озонированных сред процент элемента железа в два раза ниже, чем без озона. Также нужно отметить наличие на поверхности элементов серы, вероятно, за счет образования сульфатных соединений с компонентами стали 12X17H10T. Анализ основного металла показал отсутствие ее в стали, в спектрах при снятии поверхностных слоев сера исчезает уже на глубине 15 нм, что подтверждает факт осаждения ее на поверхность из раствора и участием анионов в коррозионном процессе.



а)



б)

Рис.4.8. Дифференциальные оже-спектры поверхностных элементов стали 12X18H10T после 24 часов пребывания в озонируемой 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

1 – исходная поверхность, 2 – на глубине 250 нм.

а) – азрированный, б) – озонируемый растворы

В то же время после растворов с озоном регистрируется наличие следов углерода на глубине до 200 нм, что, возможно, происходит за счет растворения карбидов по границам зерен (этот факт требует дополнительного изучения). Существенным в изменении элементного состава поверхности образца стали, за счет введения озона (рис.4.8б), является наличие хрома в



количестве, превышающем почти в два раза по сравнению с основным составом его в металле. Т.е. под действием озона и водного раствора серной кислоты идет активное растворение железа и никеля и на поверхности накапливается хром в концентрациях близких к "третьему порогу" [20]. В то же время после коррозии стали в растворе серной кислоты без озона на поверхности хрома порядка 10% от общего состава элементов поверхности. Данные анализа были положены в основу патента – способа защиты нержавеющей стали в серной кислоте барботируемой озоном, за счет обогащения поверхности хромом и ее пассивации.

Присутствие никеля на поверхности снижается в обоих случаях, но в случае с озоном, в большей степени. Процент содержания титана на поверхности практически одинаково возрастает, как для озонируемой, так и не озонируемой среды. Количество кислорода не изменяется от введения озона, но обнаруживается в более глубоких слоях до (160÷200) нм, что говорит об увеличении толщины оксидной пленки (рис. 4.9).

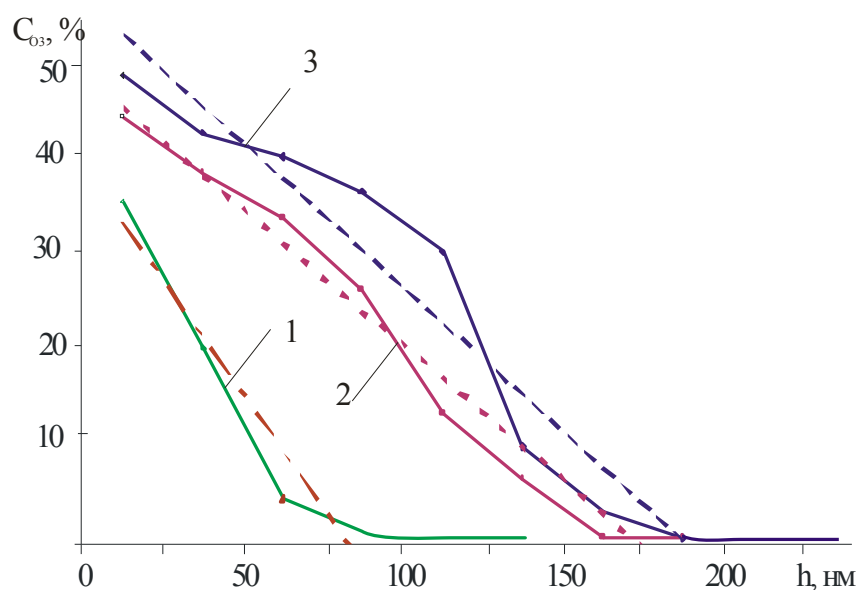


Рис. 4.9. Распределение кислорода по глубине на образцах нержавеющей стали в озонируемой 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20<sup>0</sup> C:  
1 – 08X17T, 2 – 12X18H10T, 3 – 06XH28МДТ

В то же время оже–спектры, снятые на образцах, побывавших 100 ч. в озонируемом растворе, существенно отличаются от суточных – низким содержанием хрома, увеличением кислорода и углерода, повышенным содержанием никеля, что хорошо согласуется с результатами анализов со-

ставов растворов после коррозии. Исходя из полученных результатов, можно предположить следующую схему растворения стали 12X18H10T. В озонируемой серной кислоте сначала процесса коррозии стали 12X18H10T в первые сутки идет интенсивное растворение железа и никеля и на поверхности накапливается хром до концентраций, способствующих лучшей пассивации нержавеющей стали. Оба компонента переходят в раствор с близкими скоростями (сплав растворяется равномерно), но никель (благородный по отношению к железу и хрому) после перехода в раствор, снова осаждается. Постепенно, через 4–5 суток хром, образуя плотные оксидные пленки, более толстые, чем в растворах без озона постепенно переходит в соединения с более высокой степенью окисления, хорошо растворимые в среде, и, следовательно, начинает переходить в раствор. Происходит окисление хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до хорошо растворимого шестивалентного  $\text{CrO}_3$ , а на поверхности накапливаются оксиды никеля и железа. Никель может создавать на поверхности комплексные соединения с озоном, поддерживая пассивацию металла и тормозя изменение оксидов хрома. Существенным моментом в этой модели является представление о том, что изменение состава сплава вследствие перехода в раствор более активного компонента происходит не только на самой поверхности, но и в поверхностном слое некоторой толщины  $\delta$ . При этом устанавливаются противоположные градиенты концентраций, где в процессе растворения образуются различные по природе пассивирующие слои.

В целом коррозионное поведение стали 12X18H10T в исследуемых средах существенно зависит от поведения таких легирующих добавок, как Ni и Cr в данных условиях. А заметное положительное влияние озона сказывается в сернокислых средах концентрацией до 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Стойкость же стали 12X18H10T в 30%-ной озонируемой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  определяется коррозионным поведением Ni и Cr.

Влияние температуры рассматривали в растворе 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где выявили, что у стали 12X18H10T с увеличением температуры резко растут критические параметры  $i_{\text{кр}}$  на 2÷3 порядка,  $i_{\text{п}}$  в 8÷12 раз (табл. 4.4).

Влияние озона при этом практически нивелируется, и потенциал коррозии устанавливается немного отрицательнее водородного нуля (табл. 4.5), и, если плотность тока в пассивном состоянии в присутствии озона при 20° C ниже, чем в растворах естественной аэрации, то с ростом

температуры она становится выше. Скорость коррозии при этом  $K_m$  возрастает почти в 50 раз, т.е. сталь 12X18H10T с увеличением температуры переходит в разряд нестойких металлов (табл. 4.6). Таким образом, полученные результаты  $K_m$  в озонированных растворах позволяют использовать сталь 12X18H10T как конструкционную только до 30%  $H_2SO_4$  при  $t=20^0 C$ .

Таблица 4.4

**Критические параметры 12X18H10T в 30%  $H_2SO_4$  при  $t = 20 \div 60^0 C$**

Среда	Критический потенциал пассивации, $E_{кр.}, B$			Критическая плотность тока пассивации $i_{кр.}, A/m^2$		
	$20^0 C$	$40^0 C$	$60^0 C$	$20^0 C$	$40^0 C$	$60^0 C$
Аэрируемая	-0,075	-0,075	0,000	18,13	63,20	283,00
Озонируемая	—	-0,050	0,000	—	35,80	431,00

Таблица 4.5

**Потенциал коррозии и ток в области пассивации 12X18H10T в 30%  $H_2SO_4$  при  $t = 20 \div 60^0 C$**

Среда	Потенциал коррозии $E_{кор.}, B (60 мин)$			Плотность тока растворения в пассивном состоянии $i_p, A/m^2$		
	$20^0 C$	$40^0 C$	$60^0 C$	$20^0 C$	$40^0 C$	$60^0 C$
Аэрируемая	-0,10	-0,09	-0,07	0,122	0,179	0,586
Озонируемая	0,65	-0,08	-0,09	0,035	0,324	0,664

Таблица 4.6

**Гравиметрические испытания стали 12X18H10T в 30%  $H_2SO_4$**

Условия	$t^0, C$	Скорость коррозии, $K_m, g/(m^2 \cdot ч)$		Отношение		
				Основной металл		Сварное соединение
		Основной металл	Сварное соединение	$\frac{a_{эрир.}}{a_{озон.}}$	$\frac{60}{20}^*$	$\frac{a_{эрир.}}{a_{озон.}}$
аэрирование	20	8,54	8,67	9,6	49,0	9,7
озонирование		0,89	0,89			
аэрирование	60	54,86	69,05	1,26	6,4	1,13
озонирование		43,68	56,18			

\* отношение скорости коррозии металла при  $60^0 C$  к скорости коррозии при  $20^0 C$

Определены скорости коррозии сварных соединений нержавеющей стали в рабочих средах (табл. 4.6). По результатам видно, что присутствие озона не влияет на скорость растворения сварного соединения, по сравнению с основным металлом при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , а увеличение температуры до  $60^{\circ}\text{C}$  приводит к большему растворению сварных швов в обеих средах, но в присутствии озона меньше.

На поляризационных кривых в озонируемых средах заметно снижение плотности катодных токов, что связано с уменьшением активных центров Льюиса, на которых может восстанавливаться озон из-за образования по границам зерен вторичных фаз, неизбежных при нагреве–охлаждении шва и околошовной зоны.

Полученные значения скоростей коррозии стали 12X18H10T (табл. 4.3) показали высокие результаты в 70%-ной серной кислоте, а поскольку эта среда является фоновой при синтезе дипиколиновой кислоты исследовали также более легированную нержавеющую сталь 10X17H13M2T.

## **4.2. Влияние озона на коррозию стали 10X17H13M2T в серной кислоте**

При температуре  $20^{\circ}\text{C}$  в 70%-ной серной кислоте  $E_{\text{кор}}$  стали 10X17H13M2T составляет  $-0,2\text{ В}$  (рис. 4.10а), на анодной кривой имеется область активного растворения с критической плотностью тока около  $0,5\text{ А/м}^2$ . При введении озона  $E_{\text{кор}}$  смещается в положительную сторону до  $-0,1\text{ В}$ , а критическая плотность тока снижается до  $0,2\text{ А/м}^2$ . Повышение температуры до  $60^{\circ}\text{C}$  как с озоном так и без него (рис. 4.10б), приводит к резкому увеличению критических токов до  $(3\div 5)\text{ А/м}^2$ , скорость растворения практически одинаковая. Сталь пассивируется (плотности тока растворения в пассивном состоянии при  $20^{\circ}\text{C} - 0,08\text{ А/м}^2$  и при  $60^{\circ}\text{C} - 0,25\text{ А/м}^2$ ).

Согласно полученным данным гравиметрических испытаний (табл. 4.7), эта сталь обладает низкой коррозионной устойчивостью и при  $20^{\circ}\text{C}$  в различных условиях изменяется от  $0,14$  до  $0,86\text{ г/(м}^2\cdot\text{час)}$ . Особенно активно она растворяется при  $60^{\circ}\text{C}$  – скорость ее растворения составляет  $10\div 12\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$ . Согласно полученным данным, сталь 10X17H13M2T не может быть использована как конструкционная в озонируемой 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

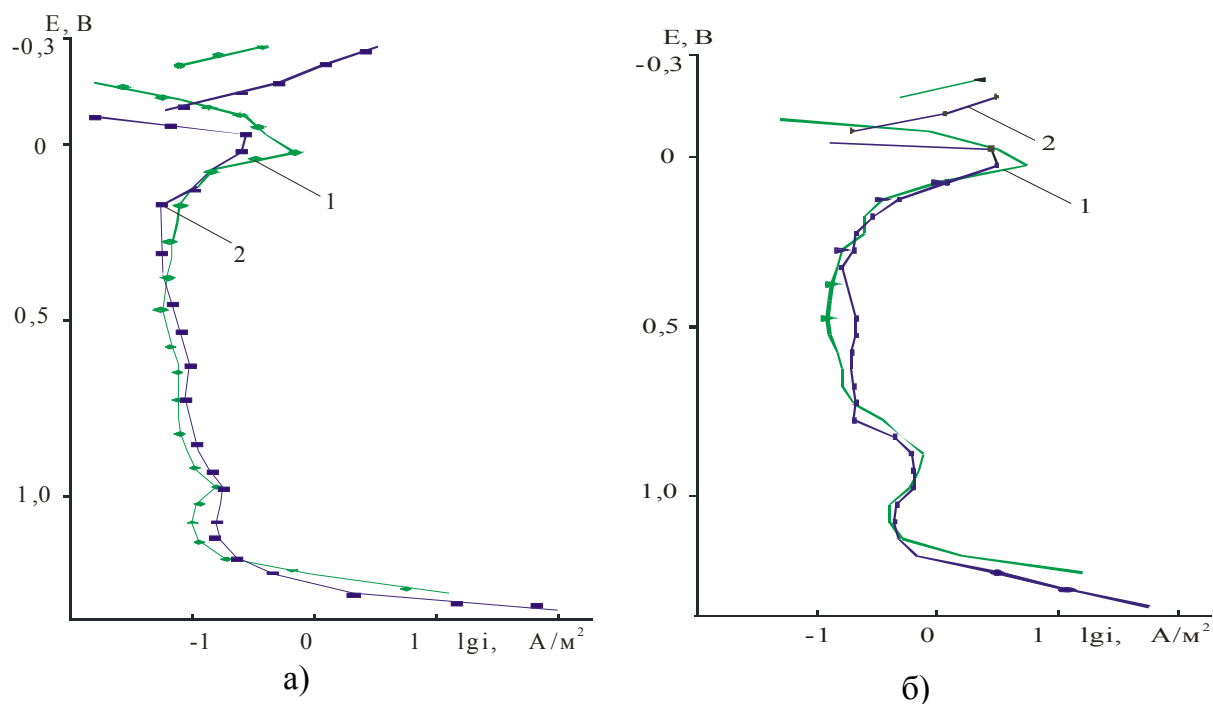


Рис. 4.10. Поляризационные кривые стали 10X17H13M2T в 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурах: а) 20<sup>0</sup>С; б) 60<sup>0</sup>С  
1 – аэрированный, 2, – озонируемый растворы

Таблица 4.7

**Скорость коррозии материалов в 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, К<sub>м</sub>.**

№	Материал	t, °С	К <sub>м</sub> , г/м <sup>2</sup> ч	
			аэрирование	озонирование
1	06ХН28МДТ	20	0,05	0,02
		60	0,07	0,04
2	10Х17Н13М2Т	20	0,80	0,86
		60	10,17	10,76
3	09Г2С	20	0,52	0,79
		60	—	—

Хорошо известно [56], что углеродистые стали проявляют коррозионную стойкость в крепких растворах кислот за счет образования труднорастворимых солевых пленок. Поэтому представляло интерес оценить их коррозионно–электрохимические свойства на примере стали 09Г2С.

### 4.3. Влияние озона на коррозию стали 09Г2С в серной кислоте

Коррозионно-электрохимическое поведение стали 09Г2С заметно отличается от поведения стали 10Х17Н13М2Т в лучшую сторону. На поляризационных кривых (рис. 4.11) четко выражена пассивная область в области потенциалов от  $-0,2$  до  $0,45$  В, отсутствует область активного растворения. Увеличение температуры смещает  $E_{\text{кор.}}$  на  $0,1$  В в положительную сторону и значительно увеличивает анодные токи. Введение озона в целом ухудшает коррозионную стойкость стали 09Г2С (табл. 4.7), он на порядок увеличивает плотности анодного тока при  $20^{\circ}\text{C}$ , хотя в обоих случаях сталь находится в пассивном состоянии (рис. 4.11). Увеличение температуры до  $60^{\circ}\text{C}$  существенно не изменяет результаты электрохимических параметров. Согласно гравиметрическим данным, углеродистая сталь 09Г2С может быть использована как конструкционная в озонируемой 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при отсутствии требований к чистоте продукта по железу на непродолжительный ресурс, до 5 лет.

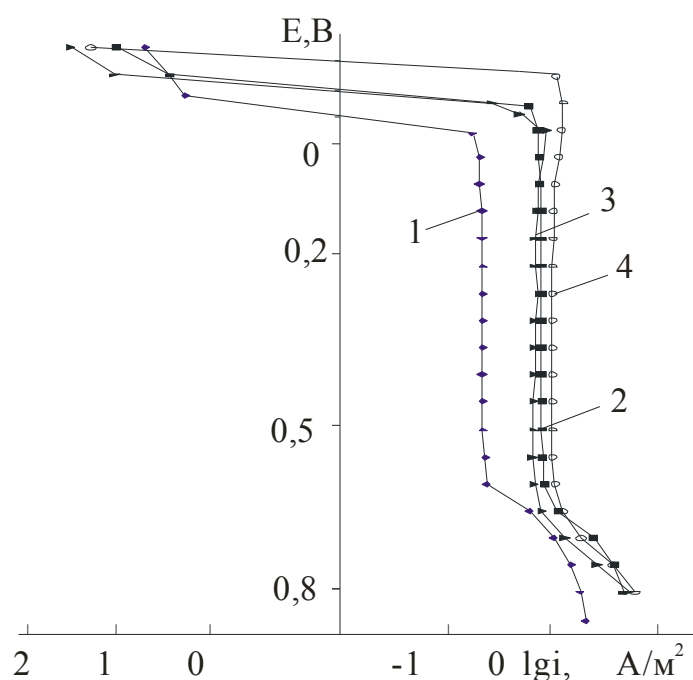


Рис. 4.11. Поляризационные кривые стали 09Г2С в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурах  $20^{\circ}\text{C}$  (кривые 1, 2);  $60^{\circ}\text{C}$  (кривые 3, 4)  
1, 3 — азерируемые; 2, 4 — озонируемые растворы

#### 4.4. Влияние озона на коррозию сплава 06ХН28МДТ в серной кислоте

Структура сплава 06ХН28МДТ – чисто аустенитная, данный сплав, как и Ni чувствителен к предварительной катодной поляризации [154]. Оба они переходят из активной области в пассивную через два максимума тока. Первый в обоих случаях находится при  $E = 0,05 \text{ В}$  и непосредственно сообщается сплаву никелем. Высота его на чистом Ni почти на два порядка выше, чем на сплаве, но это вполне объяснимо, поскольку Ni в сплаве не доминирует (28%) и на анодную кривую сильно влияют другие компоненты и общая структура сплава. Подъем ко второму максимуму тока на сплаве начинается около  $0,15 \text{ В}$ , т.е. вблизи максимума кривой свежезачищенного сплава, а сам максимум приходится на  $E = 0,25 \text{ В}$  [62]. Второму максимуму Ni соответствует  $E = 0,35 \text{ В}$ .

В работах [105, 106] при исследовании сплава 06ХН28МДТ (ЭИ–943) определено, что он устойчив в 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С целью более детального изучения особенностей влияния озона на коррозионно–электрохимическое поведение стали 06ХН28МДТ рассматривался более широкий диапазон концентраций серной кислоты. Кроме того, технологические процессы предусматривают максимальный выход конечной продукции в растворах серной кислоты средних концентраций, что также являлось целью работы.

Проведенные исследования динамики изменения потенциала свободной коррозии  $E_{\text{кор}}$  показали, что он устанавливается в течение 1 часа и более (рис. 4.12) и сильно зависит от концентрации растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Обычно, столь длительное установление  $E_{\text{кор}}$  связано с наличием хрома, который под действием озона постепенно окисляется до растворимого  $\text{CrO}_3$ . Озонирование растворов по сравнению с аэрированными приводит к значительному смещению  $E_{\text{кор}}$  в область положительных значений до  $(0,2 \div 0,5) \text{ В}$ , в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – до  $E_{\text{кор}} = 0,1 \text{ В}$ . Изменение  $\partial E_{\text{кор}} / \partial C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  составляет  $6 \text{ мВ}$  при изменении концентрации серной кислоты на 1% и с ростом ее монотонно убывает, что связано, прежде всего, со снижением растворимости озона.

Согласно поляризационным кривым  $E_{\text{кор}}$  устанавливается в различных областях поляризационных кривых: так в аэрированных растворах 5,10,70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – в области динамического равновесия катодных и анодных токов; 2% – в области катодных токов; 20,30% – в области пассива-



ции; 40% – в области критического тока пассивации. В озонируемых растворах во всех исследованных концентрациях, кроме 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{кор}}$  устанавливается в пассивной области, а в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – в области катодных токов; регистрируются низкие плотности токов растворения.

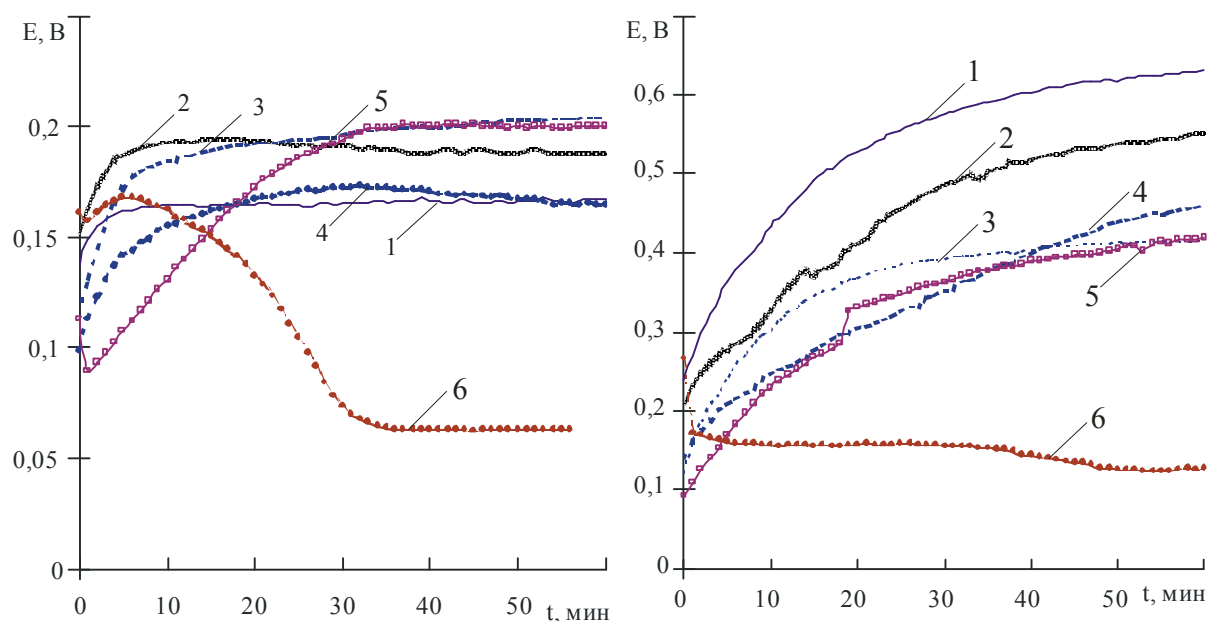


Рис. 4.12. Изменение потенциала коррозии сплава 06ХН28МДТ в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  во времени при 20°C:  
1 – 2%, 2 – 5%, 3 – 10%, 4 – 20%, 5 – 40%, 6 – 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
а) аэрированные, б) озонируемые растворы

Повышение концентрации аэрируемых растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к увеличению критического тока пассивации  $i_{\text{кр}}$  и скорости растворения в пассивном состоянии  $i_n$  (табл. 4.8), при этом критический потенциал пассивации  $E_{\text{кр}}$  смещается в сторону отрицательных значений, но остается положительным. Это справедливо для растворов концентрацией до 30% (рис. 4.13а), а выше наблюдается обратное явление, т.е. наиболее агрессивным раствором по отношению к этому сплаву является 30%-ный аэрированный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пассивное состояние, исходя из критических потенциалов пассивации, достигается без участия водородных ионов. Введение озона в сернокислые растворы смещает  $E_{\text{кр}}$  в сторону положительных значений на (0,05÷0,35) В, при этом  $i_{\text{кр}}$  значительно снижаются. С ростом концентрации кислоты потенциал перепассивации смещается положительнее. Например, в 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  как в аэрированной (рис. 4.13б), так и в озон-

нированной при одинаковых значениях  $E_{кр}$  критические токи пассивации в присутствии озона меньше практически на половину порядка. Следовательно, создаются условия, снижающие агрессивность раствора.

Таблица 4.8

**Критические параметры сплава 06ХН28МДТ при 20° С**

$C_{H_2SO_4}$ , %	Критический потенциал пассивации, $E_{кр.}, В$		Критический ток пассивации $i_{кр.}, А/м^2$		Скорость растворения в пассивном состоянии $i_{п.}, А/м^2$	
	азриров.	озониров.	азриров.	озониров.	азриров.	озониров.
30	0,050	0,400	0,600	0,010	0,073	0,059
40	0,225	0,225	0,180	0,045	0,071	0,061
70	0,275	0,425	0,150	0,040	0,120	0,079

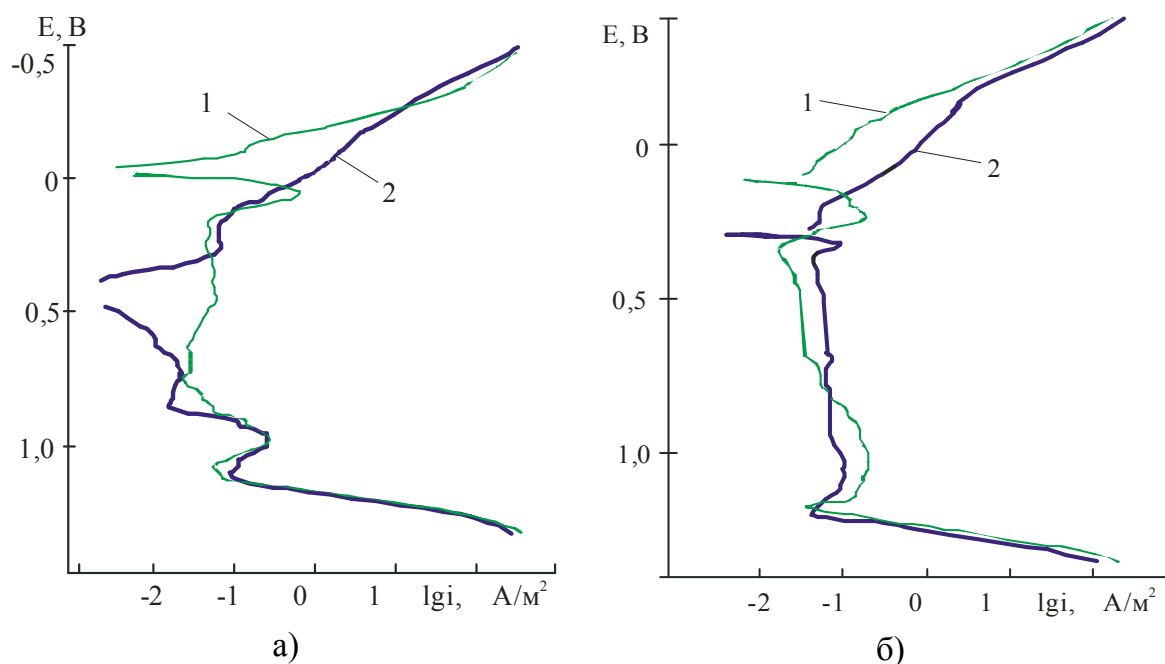


Рис. 4.13. Поляризационные кривые сплава 06ХН28МДТ в растворах  $H_2SO_4$  при 20°С: а) – 30 %, б) – 40 %  $H_2SO_4$ ; 1 – азрированные, 2 – озонируемые растворы

В работе [15] Новаковский В.М. рассматривает пассивную пленку как внутреннее звено адсорбционно–электрохимического механизма пассивности, где рост пленки оксида создает имеющийся на поверхности отрицательный хемосорбционный слой, акво–оксидный по своей природе. По су-

ти, внешний слой окисной пленки является границей раздела с электролитом, где формируется ионный слой Гельмгольца, существенно отличающийся от состава и свойств электролита в объеме раствора. При распаде озона выделяется дополнительная энергия и, возможно, образование более активных компонентов кислорода – гидроксид–радикалов, «блокирующих» активные центры растворения, за счет образования гидроксидных пленок. В результате начинает формироваться оксидная пленка дополнительно к начальной адсорбции кислорода. Т.е. согласно полученным данным в присутствии озона изменяется состав приэлектродного слоя и снижается энергетический барьер образования начальных хемосорбционных и оксидных слоев. Скорость растворения в пассивном состоянии под действием озона уменьшается в  $1,2 \div 1,5$  раза, что говорит об образовании на сплаве более плотных защитных пленок.

Полученный вывод подтверждается данными оже–спектрального анализа распределения кислорода по глубине образца (рис. 3.8) после пребывания в озонируемом растворе  $30\% \text{H}_2\text{SO}_4$  на сплаве 06ХН28МДТ образуется пленка толщиной до  $(160 \div 200)$  нм, тогда как в обычном растворе, согласно литературным данным [78], она составляет 40 нм. Оксидная пленка, образующаяся на сплаве 06ХН28МДТ, толще, чем на других исследованных нержавеющей сталях. На поверхности образца после пребывания его в течение 250 часов в озонируемой  $30\% \text{H}_2\text{SO}_4$  на сорок процентов снижено содержание хрома, на десять процентов никеля, по сравнению с начальным составом, но идет накопление молибдена. Однако, чтобы определить точный механизм окисления нержавеющей сталей, необходимо выполнить более длительные и качественные эксперименты. Следует отметить, что наиболее существенное влияние на коррозионное поведение сплава 06ХН28МДТ, согласно критическим параметрам, озон оказывает в  $20\% \div 30\% \text{H}_2\text{SO}_4$ . Возможно, что под влиянием озона коррозионно-активная среда приобретает другие свойства и становится менее агрессивной.

В целом, сплав 06ХН28МДТ (табл. 4.7, 4.9, рис. 4.13) является стойким во всех исследованных озонируемых растворах, 2–3 балла по десятибалльной шкале, скорость коррозии  $0,001 \div 0,005$  мм/год. Микроструктура основного сплава 06ХН28МДТ, его сварного шва и зоны термического влияния после пребывания в озонируемой  $40\% \text{H}_2\text{SO}_4$  не изменяется

(рис. 4.14). Однако долговременные коррозионные испытания показывают, что  $K_m$  в озонируемых растворах несколько выше, чем в растворах естественной аэрации. Такой результат можно связать с отслаиванием оксидной пленки, когда она достигает предельной толщины при окислении металлов до высших степеней валентности, т.е. до хорошо растворимых оксидов.

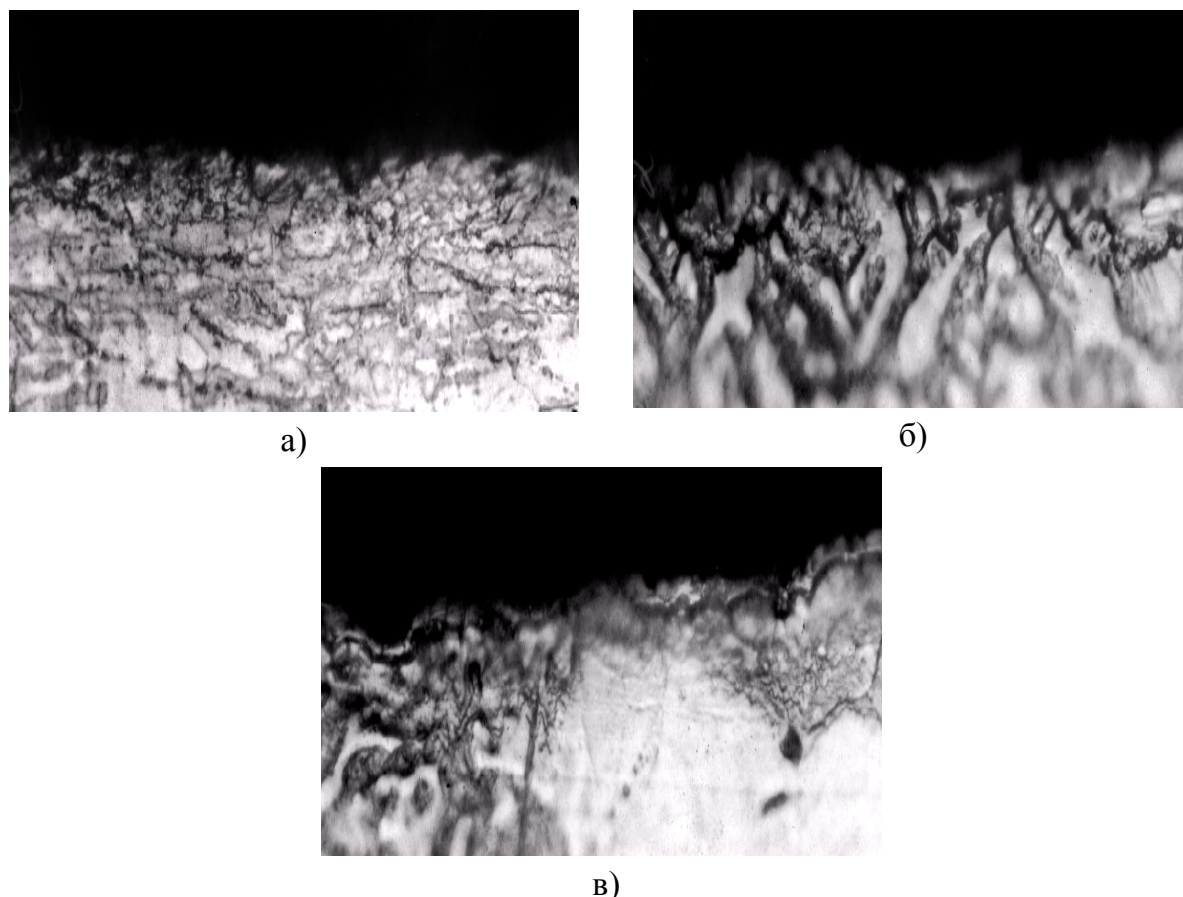


Рис. 4.14. Микроструктура ( $\times 800$ ) сплава 06ХН28МДТ после пребывания в озонируемой 40%  $H_2SO_4$ :

а – основной металл, б – сварной шов, в – зона термического влияния

Высокое содержание никеля в сплаве, присутствие меди, т.е. компонентов, показавших низкие коррозионные характеристики в присутствии озона, может также способствовать росту скорости растворения. Таким образом, еще один факт подтверждает высказанное выше предположение, что чем больше число легирующих элементов в сплаве, тем выше скорость коррозии его в озонируемых средах, за счет увеличения толщины оксидных пленок и их отслаивания. Происходит локальное изменение химической структуры оксидной пленки с течением времени, что вызывает боль-

шие внутренние напряжения и приводит к отслаиванию пленки и как результат к дальнейшей коррозии сплава.

Снятые поляризационные кривые в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на образцах сварных соединений (рис. 4.15) показали, что влияние озона в этой среде минимальное, в целом коррозионные параметры хуже, чем у основного металла, но остается достаточно стойким. Критический ток коррозии в озонируемой 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t = 20^\circ\text{C}$  равен  $0,25 \text{ A}/\text{м}^2$ , а при  $t = 60^\circ\text{C}$  –  $i_{\text{кр}} = 3,6 \text{ A}/\text{м}^2$ , но металлографические данные микроструктуры образцов (рис. 4.16) видимых изменений не показывают.

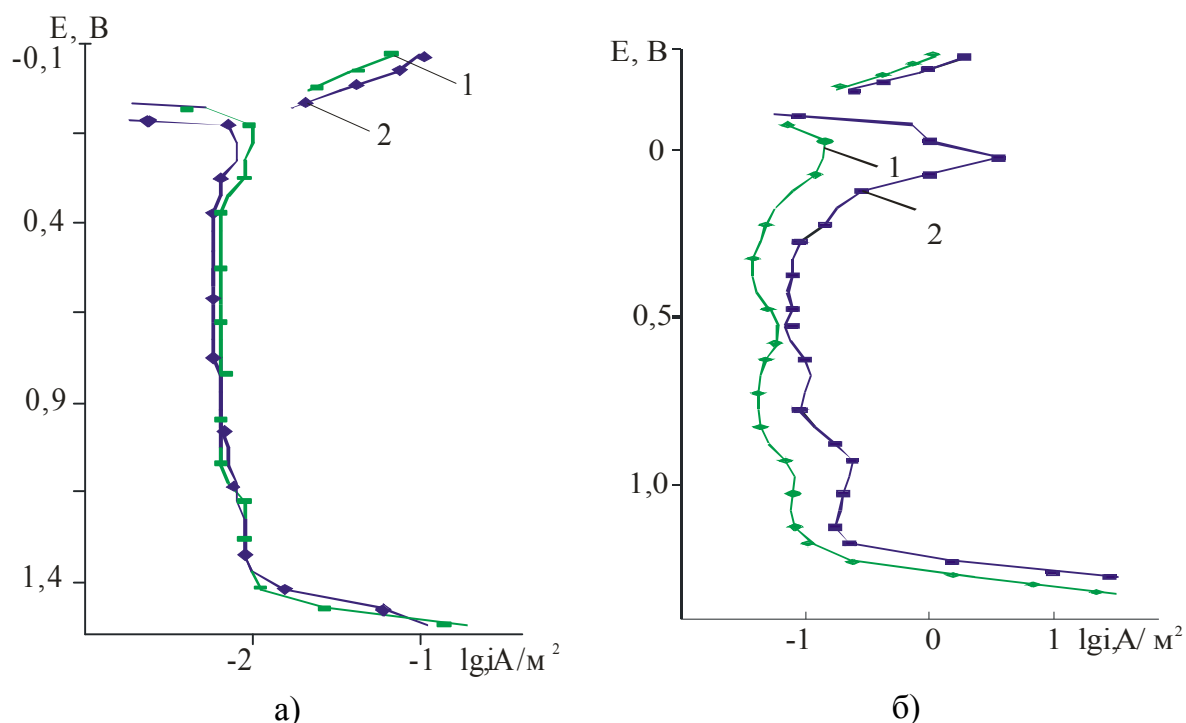


Рис. 4.15. Поляризационные кривые сварного соединения сплава 06ХН28МДТ в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурах: а)  $20^\circ\text{C}$ ; б)  $60^\circ\text{C}$ ; 1 – аэрируемый; 2 – озонируемый растворы

Данные [73, 79, 80] показывают, что высоколегированные стали 06ХН28МДТ, 06ХН30МДБ сохраняют высокую стойкость в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при повышенных температурах и рекомендованы в качестве конструкционного материала для химических и электрохимических аппаратов в этих растворах. Исследование температурной зависимости поведения сплава 06ХН28МДТ с участием озона проводилось согласно технологическим условиям получения дикарбоновых кислот ( $20 \div 60$ ) $^\circ\text{C}$ .

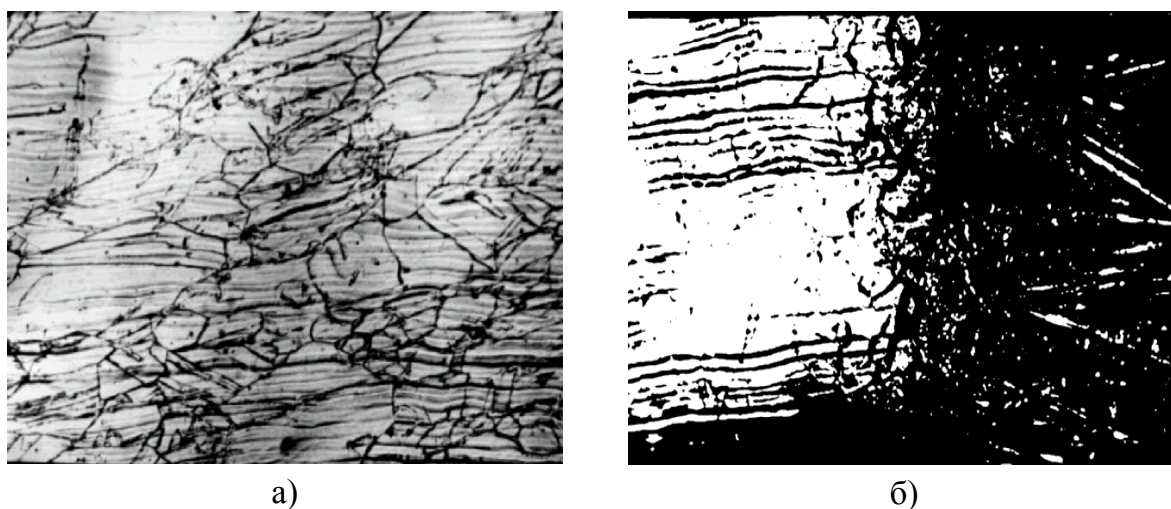


Рис. 4.16. Микроструктура (x100) стали 06ХН28МДТ после 100 часов пребывания в озонируемом растворе 70%  $H_2SO_4$ : а) основной металл; б) сварной шов

Для сплава 06ХН28МДТ с ростом температуры (рис. 4.15) также как и для других сталей и сплавов характерно снижение  $E_{кор}$  в озонируемых средах (табл. 4.9), тогда как в растворах естественной аэрации  $E_{кор}$  существенно смещается в область транспассивного состояния, при этом плотности токов растворения в пассивном состоянии растут быстрее.

Таблица 4.9

**Потенциал коррозии и плотность тока растворения в пассивной области сплава 06ХН28МДТ в 40%  $H_2SO_4$  при  $t = (20 \div 60)^\circ C$**

Среда	Потенциал коррозии $E_{кор.}, В (60 мин)$			Плотность тока растворения в пассивном состоянии $i_{п}, A/m^2$		
	$20^\circ C$	$40^\circ C$	$60^\circ C$	$20^\circ C$	$40^\circ C$	$60^\circ C$
Аэрирование	0,199	0,248	0,675	0,071	0,102	0,284
Озонирование	0,420	0,274	0,265	0,067	0,095	0,153

Для сварных соединений характерно увеличение плотностей анодных токов во всем диапазоне потенциалов и смещение  $E_{кор}$  в отрицательную сторону по сравнению с основным металлом. Потенциал пассивации  $E_{п}$ , как для основного металла, так и для сварных соединений, с увеличением  $t = (20 \div 60)^\circ C$  растворов смещается в область отрицательных значений, но в озонируемых растворах имеет значения положительнее, чем в аэриро-



ванных. Сплав 06ХН28МДТ и его сварные соединения имеют высокую коррозионную стойкость во всех исследованных средах (табл. 4.10), и если при 20<sup>0</sup>С скорость коррозии в озонируемых растворах несколько выше, чем в аэрированных, то при 60<sup>0</sup>С наоборот – она становится выше в аэрированных растворах. При этом в озонируемых средах изменения скорости коррозии практически не происходит при увеличении температуры. Следовательно, растворение защитного слоя под действием агрессивной среды соизмеримо со скоростью ее образования с участием озона, при этом концентрация озона при 60<sup>0</sup>С на порядок ниже, чем при 20<sup>0</sup>С.

Таблица 4.10

Гравиметрические данные сплава 06ХН28МДТ в 40% Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Среда	t, °С	Скорость коррозии K <sub>м</sub> , г/(м <sup>2</sup> ·ч)		Отношение		
				Основной металл		Сварное соединение
		основной металл	сварное соедин	$\frac{\text{озон.}}{\text{аэр.}}$	$\frac{60}{20}^*$	$\frac{\text{озон.}}{\text{аэр.}}$
Аэрирование	20	0,002	0,003	1,0	1,0	0,7
Озонирование		0,002	0,002			
Аэрирование	60	0,002	0,002	0,7	1,5	1,0
Озонирование		0,003	0,003			

\* – отношение скорости коррозии металла при 60<sup>0</sup>С к скорости коррозии при 20<sup>0</sup>С

Скорость растворения сплава в пассивном состоянии с ростом температуры увеличивается пропорционально, но в аэрированной среде в среднем в два раза быстрее, тоже можно сказать о критических плотностях тока пассивации  $i_{кр}$  (табл. 4.11), т.е. с увеличением температуры стойкость сплава в озонируемых растворах Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> относительно аэрированных растворов повышается. Следовательно, достаточно минимальной концентрации озона, чтобы создать защитные пленки на сплаве 06ХН28МДТ и ограничить возможность перевода его в транспассивную область, опасную с точки зрения селективного растворения и образования питтингов.



Таблица 4.11

**Критические параметры сплава 06ХН28МДТ в 40%Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при t = 20 ÷ 60°С**

Среда	Потенциал пассивации, Е <sub>п</sub> , В			Критическая плотность тока пассивации i <sub>кр</sub> , А/м <sup>2</sup>		
	20°С	40°С	60°С	20°С	40°С	60°С
Аэрирование	0,225	0,225	0,100	0,178	0,183	0,387
	0,325	0,200	0,150	0,091	0,105	0,126

Коррозия сталей 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 08Х22Н6Т и 08Х21Н6М2Т достигает максимума при концентрации Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40÷60%, хотя максимум активности водородных ионов достигается в 30% Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что связано со снижением концентрации водородных ионов. Здесь еще необходимо учитывать влияния коррозионно–активного компонента серной кислоты — аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (максимум концентрации которого приходится именно на ~50% Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) — принимающего непосредственное участие в изменении энергетического состояния ионов металлической решетки.

Таким образом, сплав 06ХН28МДТ имеет высокую коррозионную стойкость во всех исследованных средах и является пригодным для использования в качестве конструкционного в озонируемых средах серной кислоты концентраций до 70% и температуры до 60°С.

#### **4.5. Влияние озона на коррозию сплава Хастеллой – В в серной кислоте**

Никельмолибденовые сплавы типа Хастеллой–В применяются в химической промышленности в средах восстановительного характера там, где многие коррозионностойкие стали являются непригодными металлами, например, в серной, соляной, фосфорной кислотах. Скорость коррозии сплава Хастеллой–В в кипящей 20÷40%–ной Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не превышает 0,047 мм/год, а в 50%–ной Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не более 0,074 мм/год, в кипящей 15÷20%–ной НСl скорость коррозии составляет 0,1÷0,2 мм/год [59].

Согласно полученным данным определено, что скорость коррозии сплава Хастеллой – В невысокая, в растворах до 20% Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> это порядка

0,05 г/(м<sup>2</sup>·час), с увеличением концентрации растворов серной кислоты коррозия снижается до 0,01 г/(м<sup>2</sup>·час), что согласно десятибалльной шкалы стойкости соответствует 2, 3 баллам т.е. сплав – весьма стойкий (рис. 4.17), что согласуется с литературными данными [59]. Известно [51], что незначительные присадки Мо (5-7%) уменьшают растворимость Ni в кислотах, но только добавки 15% ÷ 30% Мо приводят к получению стойких сплавов, применяемых в промышленности.

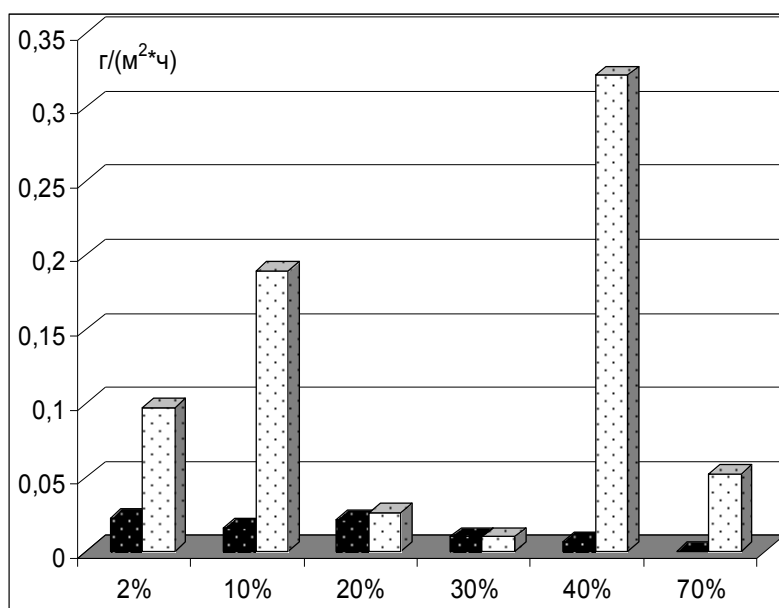


Рис. 4.17. Скорость коррозии сплава Хастеллой–В в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разных концентраций: темные столбцы – аэрируемые, светлые столбцы – озонируемые растворы

Однако при введении озона скорость коррозии увеличивается на порядок (рис. 4.18), появляются максимумы в областях концентраций 10% и 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 0,35 г/(м<sup>2</sup> · ч), а в озонируемых 20%÷30%-ных растворах скорость коррозии практически такая же, как в аналогичных аэрируемых растворах, и сплав в этих средах весьма стойкий. Экстремальный характер растворения Хастелоя – В определяется его составом, (Ni – основа; Мо – 27%; V – 1,5%), а точнее разным влиянием озона на компоненты сплава. Теория электронной конфигурации ставит в связь критические составы с благоприятной конфигурацией d-электронов, обеспечивающей хемосорбцию и пассивность сплавов. Принимают, что наиболее пассивный компонент сплава является акцептором электронов, стремясь заимствовать электроны у менее пассивного компонента. Молибденовые сплавы сохраняют

коррозионную устойчивость до тех пор, пока d-уровень Мо остается незаполненным. Рост анодной поляризации сплава, вероятнее всего, происходит за счет того, что молибден затрудняет гидратацию ионов металла.

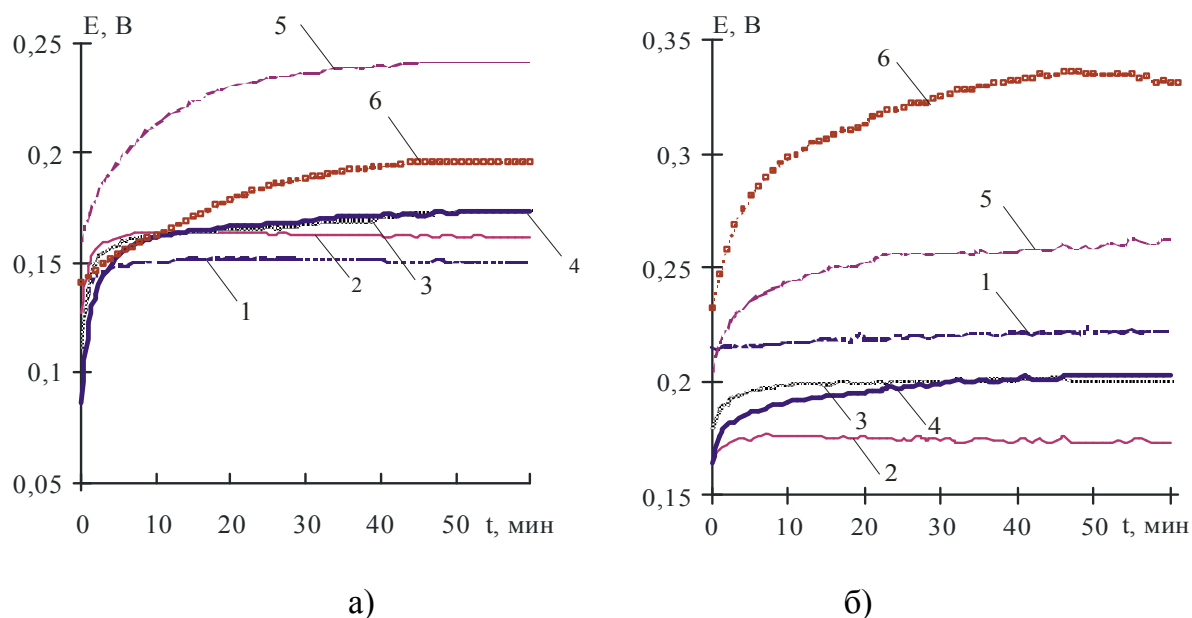


Рис. 4.18. Изменение потенциала коррозии во времени сплава Хастеллой-В в растворах  $H_2SO_4$ : 1 – 2%, 2 – 5%, 3 – 10%, 4 – 20%, 5 – 40%, 6 – 70%  $H_2SO_4$ ; а – азрированные, б – озонируемые растворы

Значения  $E_{кор}$  в зависимости от концентрации растворов  $H_2SO_4$  (рис. 4.18) определяли после погружения образцов в раствор и выдержки без внешней поляризации в течение 30 мин. и более, пока изменение потенциала за последние 10 мин. не превышало 0,03 В, а также рассчитывали по поляризационным кривым. В растворах потенциал коррозии  $E_{кор}$  смещается положительнее на (0,01÷0,02) В с ростом концентрации серной кислоты. Причем максимальное значение  $E_{кор}$  в растворе 40%-тов – 0,23В, в более крепких  $E_{кор}$  снова снижается. В присутствии озона  $E_{кор}$  по сравнению с неозонируемыми средами (рис. 4.18б) в среднем на 0,1В положительнее, однако, с ростом концентрации кислоты сначала наблюдается снижение  $E_{кор}$ , минимум в 5% среде, а затем идет рост в положительную сторону. Этот факт подтверждает результаты Тюпало Н.Ф [58] об экстремальном характере растворимости озона в серной кислоте с максимумом в 5%-ной  $H_2SO_4$ . Исходя из сказанного, получается, что с ростом концентрации раствора серной кислоты начальное смещение  $E_{кор}$  в отрицательную сторону происходит, за счет увеличения концентрации озона в растворе. В резуль-

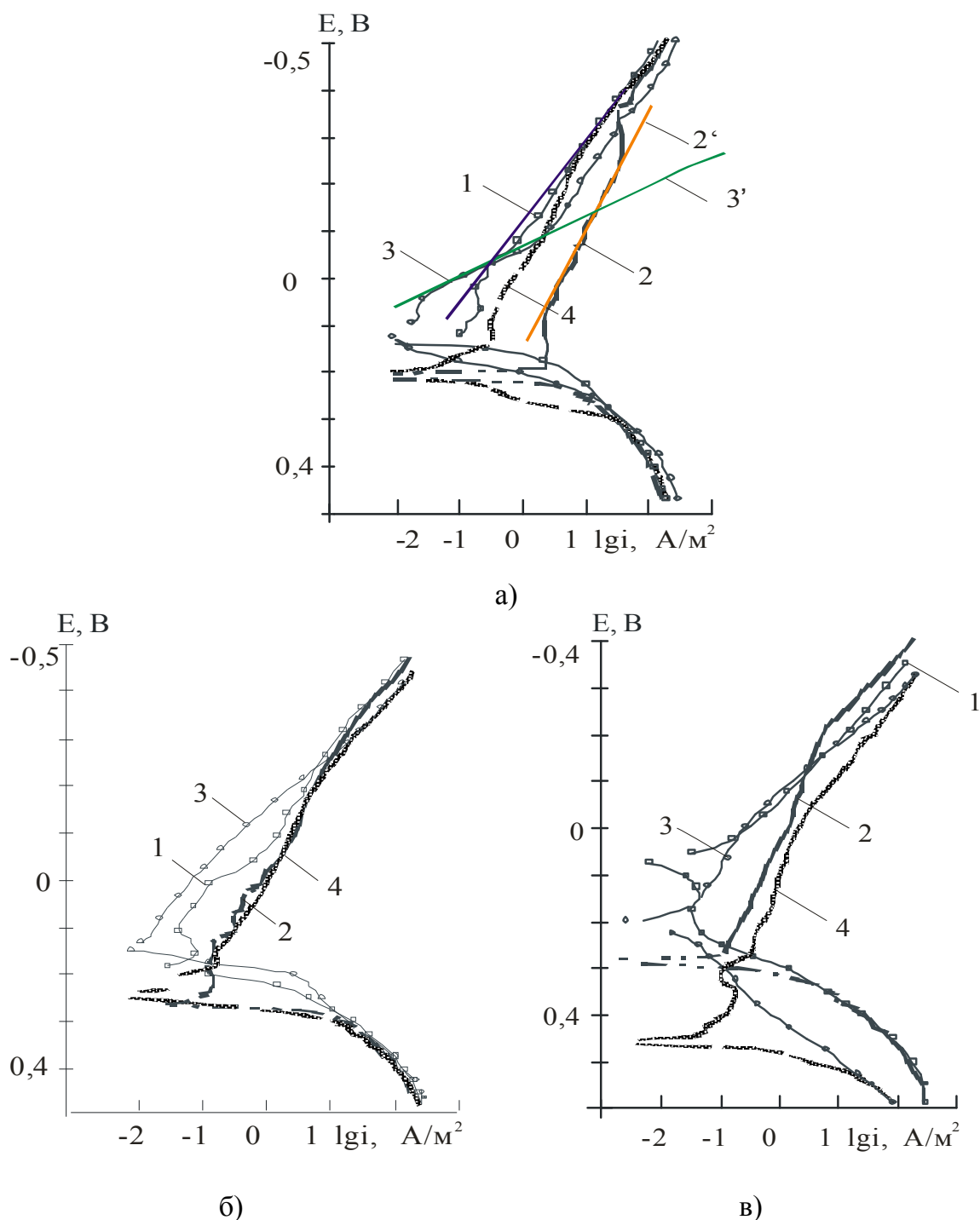


Рис. 4.19. Поляризационные кривые сплава Хастеллой-В в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
 а) 1,2 – 2%, 3,4 – 5%; б) 1,2 – 10%, 3,4 – 20%; в) 1,2 – 40%, 3,4 – 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 1,3 – аэрированные, 2,4 – озонируемые растворы (2', 3' – наклоны кривых)

тате усиливается доля анодной деполяризации, и динамическое равновесие наступает при более низких плотностях тока. Такое изменение в большей степени присуще чистому никелю, а для молибдена, наоборот, в озонируемой 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  достигается максимальное значение  $E_{\text{кор}}$ . Следовательно,

первый максимум растворения Хастелоя–В связан, прежде всего, с увеличением концентрации растворенного озона. Кроме того, исходя из полученных результатов влияния озона на скорость коррозии Ni и Mo, можно говорить, что в растворах низкой  $C_{H_2SO_4}$  скорость дополнительной катодной реакции восстановления через активный кислород с образованием  $Ni(OH)_2$ ,  $MoO(OH)_2$  становится соизмеримой со скоростью восстановления кислорода (рис. 4.19а – наклоны кривых).

Поляризационные кривые, снятые на электроде из Хастелоя–В в растворах серной кислоты разных концентраций (рис. 4.19а) показывают, что присутствие озона приводит к увеличению катодных токов на порядок и максимально в 2%-ном растворе. Рост катодных плотностей токов восстановления озона становится существенно заметным при потенциалах ( $-0,2 \div -0,15$ ) В, что подтверждает выводы об участии ионов водорода в восстановлении озона. Вблизи потенциала коррозии наблюдаются небольшие участки предельной плотности тока восстановления озона. Рост концентрации кислоты приводит соответственно к снижению плотностей катодных токов и, прежде всего, за счет снижения растворимости озона. Анодные плотности токов слабо меняются при введении озона для всех концентраций.

Поляризационные кривые сплава Хастелой–В, например, в озонируемой 10%  $H_2SO_4$  (рис. 4.20) располагаются между кривыми снятыми на чистых металлах Ni, Mo. Легирование никеля молибденом мало влияет на перенапряжение водорода, но увеличивает перенапряжение анодных процессов, т.е. имеет место анодный контроль скорости коррозии сплава в присутствии молибдена. Под действием озона скорость коррозии никеля увеличивается примерно на порядок и имеет максимум в 2%  $H_2SO_4$  (см. рис. 4.2б). Далее, с увеличением концентрации серной кислоты, она снижается, достигая минимального значения в 20%  $H_2SO_4$ . Коррозионное поведение молибдена аналогично, с учетом того, что скорости коррозии на порядок ниже, чем у никеля. Молибден, введенный в никель, повышает общую коррозионную стойкость во всех исследованных озонируемых средах. В общем случае молибден – добавка, облагораживающая потенциал никеля, но не повышающая его пассивируемость. Действие молибдена сводится к уменьшению скорости анодного растворения никеля, как с озоном, так и без него при температурах до 25<sup>0</sup>С. В целом электрохимическое

поведение сплава в озонируемых растворах определяется реакциями на молибдене.

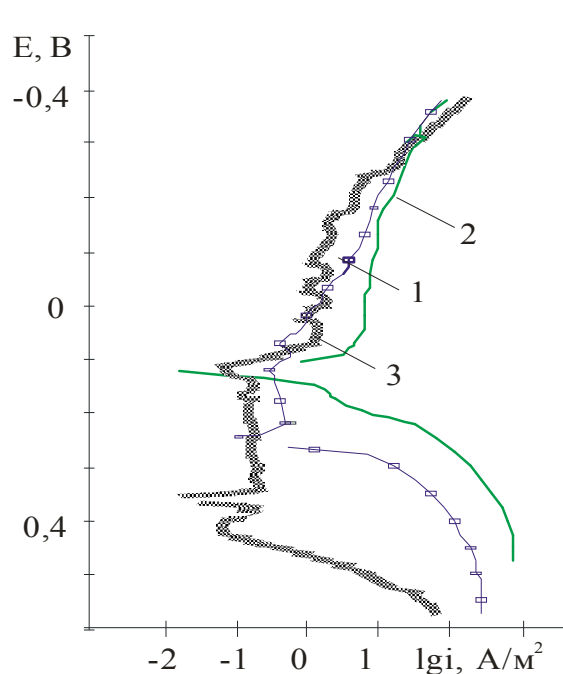


Рис. 4.20. Поляризационные кривые в озонируемой 10%  $H_2SO_4$ : 1 – Хастеллой–В; 2 – Ni; 3 – Mo

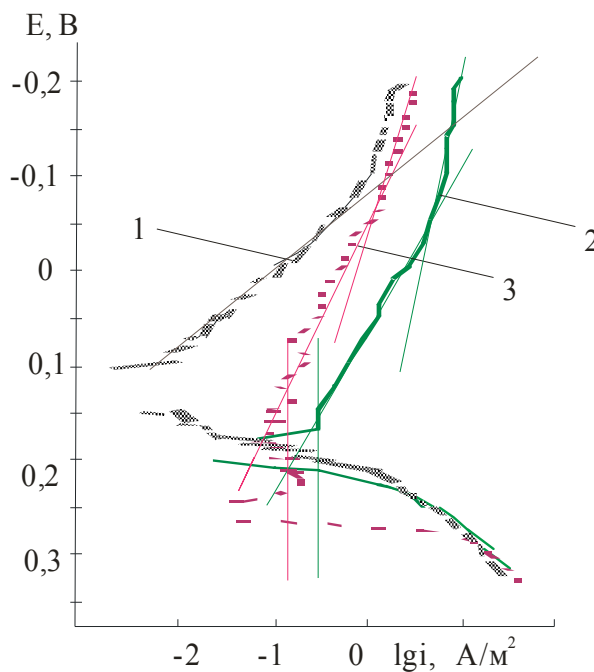


Рис. 4.21. Поляризационные кривые сплава Хастеллой–В в 10%  $H_2SO_4$  с барботажом: 1 – азот; 2 – кислород; 3 – озон (из воздуха)

Известно [167], что кислород воздуха ускоряет коррозию сплавов типа Ni – Mo, причем подобное влияние оказывают и другие окислители. Исследования коррозионного поведения сплава с барботажом разных газов через рабочий объем раствора (рис. 4.21) показали, что, с озоном, как и с кислородом, катодные кривые подобны, наклоны их практически одинаковы. Излом кривой вблизи водородного нуля соответствует прекращению выделения водорода и он в случае с озоном на 0,1В отрицательнее, что говорит о перенапряжении этой реакции. А при смещении потенциала в положительную сторону кривые достигают предельного катодного тока восстановления. Катодные токи на сплаве Хастеллой–В в присутствии кислорода на половину порядка выше, поскольку в данном опыте озон получали из очищенного и осушенного воздуха, но окислительно-восстановительные свойства среды в случае озонируемой среды выше, т.к. потенциал коррозии устанавливается на 0,1В положительнее, чем с кислородом.

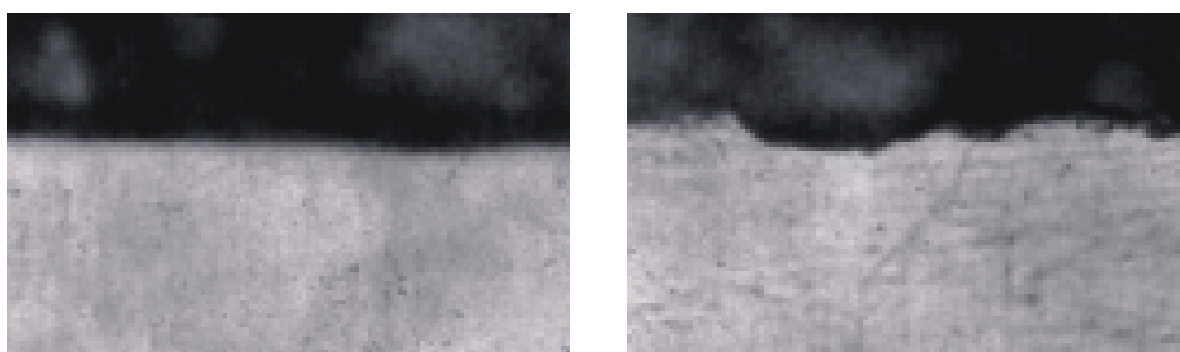
Во многих случаях легирование дает возможность улучшить критические параметры настолько, что сплав приобретает способность самопроизвольно переходить в пассивное состояние только за счет пассивирующего действия тех окислительных компонент, которые присутствуют в агрессивной среде в естественном состоянии. Сплав Хастеллой–В (Н70М27Ф) практически не пассивируется ни в аэрируемых, ни в озонируемых растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 4.19), лишь в 40%-ном аэрируемом растворе наблюдается непродолжительная область пассивации. Озонирование 40% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к отсутствию пассивации (рис. 4.19в), при этом  $E_{\text{кор}}$ , устанавливающийся в коррозионной системе через 1 час (рис. 4.18), хоть и смещается далее в сторону положительных значений, тем не менее, попадает в область динамического равновесия катодных и анодных токов. При этом самое незначительное положительное изменение значения  $E_{\text{кор}}$  грозит резким увеличением анодных токов, и как следствие – резким увеличением скорости коррозии сплава, что подтверждается на практике гравиметрическими исследованиями. Никельмолибденовые сплавы в озонируемых средах не пассивируются и даже небольшое повышение  $E_{\text{кор}}$  приводит сплав в транспассивную область, к резкому увеличению плотности анодного тока, а, следовательно, и скорости коррозии.

Интересным является факт низкой скорости коррозии сплава в области 20%÷– 30%-ных концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 4.17). При введении озона в растворы 20% и 40% серной кислоты согласно поляризационным кривым (рис. 4.19б) различий в электрохимическом поведении сплава практически нет. Но разница в результатах скоростей коррозии после 250ч пребывания образцов в растворе говорит об изменении с течением времени защитных пленок сплава. Нами выше определено, что в растворах 20%÷30% $\text{H}_2\text{SO}_4$  под действием озона на платиновом электроде достигается максимальная плотность тока при  $E=E_{\text{ох}}$ . Серная кислота умеренных концентраций относится к восстановительным средам, но с добавлением озона приобретает свойства окислительной среды и формирует пористую пленку оксидов  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_2$ , создающих диффузионный барьер для озона. О пористости пленки говорят высокие токи растворения сплава.

На коррозионное поведение сплава Хастеллой–В оказывают сильное влияние повышение температуры (табл. 4.12). Так если в 30%-ных раство-



рах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сплав устойчив в озонируемых и аэрируемых растворах при  $20^\circ\text{C}$ , и с повышением температуры аэрируемых растворов скорость коррозии возрастает лишь в 3 раза, то с введением озона при  $60^\circ\text{C}$  скорость коррозии увеличивается в 18 раз, а в 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – в 40÷50 раз. Коррозионные разрушения носят неравномерный характер, это хорошо иллюстрируют микрофотографии (рис. 4.22), на которых четко заметно, что в озонируемых растворах поверхность образца приобретает язвенный характер в отличие от аэрируемых растворов.



а)

б)

Рис. 4.22. Микрофотография ( $\times 200$ ) сплава Хастеллой–В после пребывания в течении 100ч. в 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $60^\circ\text{C}$ : а) – в аэрированном растворе, б) – в озонируемом растворе

Таблица 4.12

**Потенциал коррозии и плотность тока в области пассивации Н70М327Ф в 40% $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t = 20 \div 60^\circ\text{C}$**

Среда	Потенциал коррозии $E_{\text{кор.}}$ , В (60мин)			Плотность тока растворения в пассивном состоянии $i_{\text{п}}$ , А/м <sup>2</sup>		
	$20^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$
аэрирование	0,242	0,227	–	не пасс.	не пасс.	не пасс.
озонирование	0,263	0,261	–	не пасс.	не пасс.	не пасс.

При повышенных температурах, возможно, идет селективное растворение молибдена в озонируемых средах. Гравиметрические испытания сварных соединений сплава Хастеллой–В показали снижение коррозионной стойкости их почти в два раза (табл. 4.13), но если для аэрированных сред

серной кислоты сплав пригоден в качестве конструкционного материала, то для озонированных – нет. В целом коррозионное поведение сплава Хастеллой–В с повышением температуры сильно зависит от основных составляющих Мо и Ni поскольку, как будет показано ниже, коррозия Ni резко увеличивается с введением озона, а Мо с увеличением температуры, то оба этих фактора отрицательно влияют на стойкость сплава. Стойкость сплава также имеет сложную зависимость от концентрации растворов  $H_2SO_4$  (рис. 4.17), увеличение температуры исследуемых растворов в сочетании с введением озона ухудшает коррозионную стойкость Хастеллой–В.

Исходя из рассчитанных значений энергий активации (табл. 4.2) можно сделать вывод, что в результате озонирования сернокислых растворов по сравнению с аэрируемыми растворами катодный процесс на сплаве Хастеллой–В тормозится, а анодные процессы идут с меньшей затратой энергии. Озон оказывает общее отрицательное воздействие на сплав Хастеллой–В в 40%-ном растворе  $H_2SO_4$ , т.к. облегчается анодный процесс и, в общем случае, скорость коррозии сплава возрастает, даже если и увеличивается энергия активации катодного процесса.

Таблица 4.13

**Гравиметрические испытания сплава Н70М27Ф 30% –40%  $H_2SO_4$**

$H_2SO_4, \%$	t, °C	Среда	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)		Отношение		
					Основной металл		Сварное соединение
			Основной металл	Сварное соединение	озон. аэр.	$\frac{60}{20}^*$	озон. аэр.
30	20	аэрир.	0,010	–	1,0	18,4	–
		озонир.	0,010			3,2	
	60	аэрир.	0,032	0,053	5,8	–	4,4
		озонир.	0,184	0,232		–	
40	20	аэрир.	0,007	–	49,0	1,0	–
		озонир.	0,321	–		2,6	
	60	аэрир.	0,018	0,048	18,7	–	11,4
		озонир.	0,336	0,546		–	

\* – отношение скорости коррозии металла при 60° к скорости коррозии при 20°С

Таким образом, озонирование сернокислотных сред: ухудшает коррозионную стойкость сплава, по сравнению с аэрированными кислыми средами; не изменяет скорость коррозии в 20%÷30%–ных растворах  $H_2SO_4$  по сравнению с такими же аэрируемыми растворами. В озонируемых растворах  $H_2SO_4$  выгоднее использовать сплавы с легирующими элементами, усиливающими пассивируемость Ni и повышающими его коррозионную стойкость к окислительным средам (Cr, Si, Ti...), например Хастеллой–С. На коррозионное поведение сплава Хастеллой–В оказывают сильное влияние как повышение температуры и концентрации растворов  $H_2SO_4$ , так и введение озона в коррозионную систему. Согласно полученным данным использование сплава Хастеллой–В в озонируемых кислых средах возможно только при температурах до 20<sup>0</sup>С в узких интервалах концентраций кислоты (20%÷30%).

#### **4.6. Влияние легирующих элементов и примесей на коррозию нержавеющей сталей**

Известно [168], что в 20 % $H_2SO_4$  при 20<sup>0</sup> С стали 12Х18Н10Т и 08Х22Н6Т находятся в области активного растворения и могут быть использованы как конструкционные только с применением анодной защиты. В то же время установлено [169], что озон, облегчая катодный процесс, переводит нержавеющие стали в пассивное состояние. Авторы [45] отмечают, что избирательность растворения компонентов легированных сталей Х18Н10Т, Х17Н5М3, 10Х17Н13М3Т при травлении в растворах  $H_2SO_4$  сравнительно велика и на поверхности металла могут формироваться слои, обогащенные Cr и Ni.

Согласно полученным нами результатам выявлено, что присутствие никеля в сплавах должно ухудшать их коррозионно–электрохимическое поведение, а хрома – улучшать. Однако исследования стали 08Х22Н6Т (с большим содержанием хрома и сниженным никеля) показали ухудшение ее коррозионных свойств в озонируемой 25% $H_2SO_4$  по сравнению со сталью 12Х18Н10Т. Аналогичные результаты получили и для более легированной стали 10Х17Н13М2Т (рис. 4.23).

Потенциал коррозии железо–хромистой стали 08Х17Т существенно отрицательнее сталей, содержащих никель, анодные токи достигают пре-

дельных значений. Подобные участки кривой обычно связывают с образованием на поверхности металла трудно-растворимых пленок, их действие сводится к частичному экранированию поверхности электрода, а пористость их зависит от потенциала. Различия на поляризационных кривых сталей 08X22Н6Т и 12Х18Н10Т небольшие, но они имеют принципиальные значения, т.к. определяются только небольшой разностью в концентрации хрома, а по содержанию никеля отличаются почти в два раза.

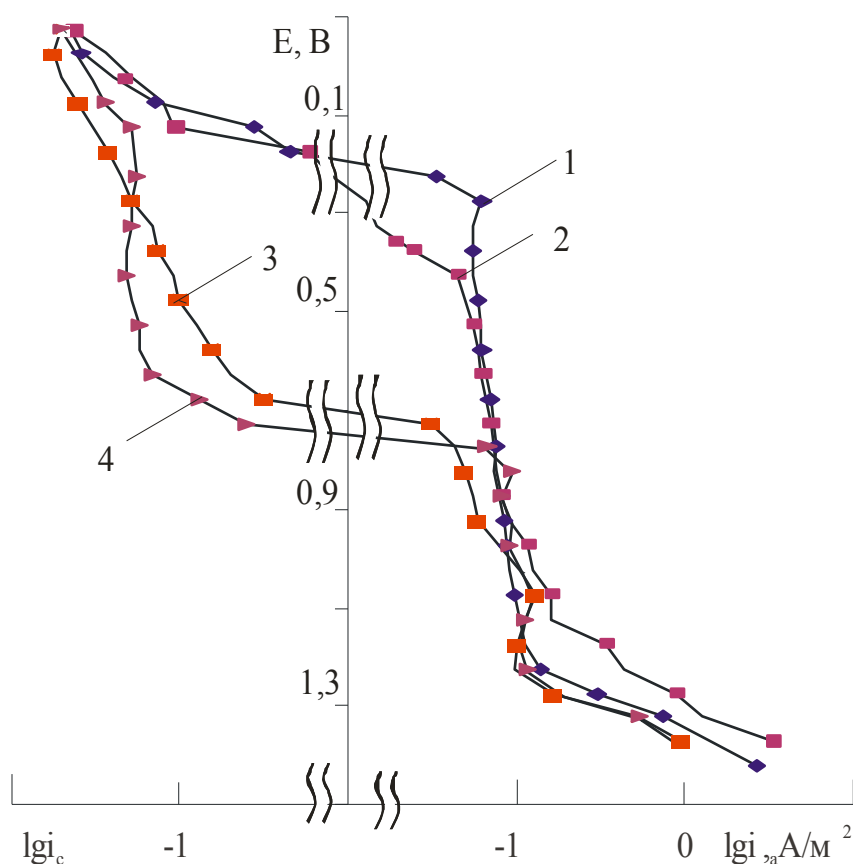


Рис. 4.23. Поляризационные кривые нержавеющей сталей в озонируемом растворе 25%  $H_2SO_4$ : 1 – 08X17Т; 2 – 10X17Н13М2Т; 3 – 08X22Н6Т; 4 – 12Х18Н10Т

Различие в содержании никеля приводит к изменению структуры сталей с ферритной на аустенитную. Это сказывается на снижении катодных токов в области потенциалов  $(-0,1 \div 0,2) В$ , за счет активного растворения никелевой составляющей, а также к их увеличению при  $(0,3 \div 0,7) В$ , за счет восстановления озона и возможного осаждение никеля на поверхности с

образованием сложных комплексов, приводящих к более глубокой пассивации. Механизм влияния Ni можно связывать с тем, что в процессе растворения стали его атомы замещают атомы Fe в наиболее активных центрах поверхности [170]. В общем случае Ni повышает коррозионную стойкость сплавов, увеличивая потенциал питтингообразования, расширяет пассивную область и снижает ток пассивного растворения.

Здесь же можно отметить, что на стали 12X18H10T достигаются предельные катодные плотности токов, и коррозия металла определяется диффузионным контролем – подвода озона, тогда как для стали 08X22H6T в большей степени присущ кинетический контроль. Перепассивация для обеих сталей наступает при более положительных потенциалах, чем для стали 08X17T.

Таким образом, присутствие хрома в стали способствует большей адсорбции кислорода и озона на поверхности, образованию защитного слоя и переводу стали в пассивное состояние; наличие никеля приводит к ускорению растворения металла при низких потенциалах и приводит к снижению скорости коррозии стали с осаждением его на поверхности при более положительных.

Согласно Херсблебу [112] на потенциал транспассивного перехода воздействуют только Ni, который слегка уменьшает его, Si при концентрации ниже 0,1 % и более чем 2%, и P ниже 0.02 % уменьшают плотность тока в транспассивной области. Марганец также слегка снижает ток, в то время как Cr, Ni, Ti и Si в диапазоне концентраций 0,1%÷2,0% имеют незначительно увеличивающийся эффект.

Влияние легирующих элементов и примесей на коррозию нержавеющей сталей сложен, причем не только в транспассивной области, но и до некоторой степени также в пассивной области. Если сравнить  $i_n$  для сталей 12X18H10T (0,035 А/м<sup>2</sup>) и 06ХН28МДТ (0,059 А/м<sup>2</sup>) полученных при их поляризации в озонируемой 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (см. табл. 4.5, 4.9) видно, что более легированная сталь 06ХН28МДТ в пассивном состоянии растворяется быстрее. В пассивной области Cr, Ni и Cu мало влияют на плотность тока, а Mo незначительно увеличивает это влияние. Основная роль и в установлении, и в нарушении пассивного состояния в таких многокомпонентных сплавах, как 06ХН28МДТ принадлежит Cr. Следовательно, растворение железохромоникелевой основы сталей повышает реакционную способ-

ность Си и Мо компонент в пассивном и транспассивном состояниях, а в процессе активного растворения сталей кинетика парциальных процессов растворения и накопления компонентов сталей на поверхности показывает, что Си и Мо блокируют поверхностные центры, снижая коррозию. Повышение температуры меняет эту зависимость на обратную, т.к. в растворе становится недостаточно окислителя, чтобы восстанавливать оксидную пленку.

Насколько благотворно влияет Мо на коррозионную стойкость нержавеющих сталей все еще является спорным моментом, все еще нет единого мнения по вопросу механизма его действия. Существуют два основных механизма – биполярная пассивная пленочная модель и модель взаимодействия вакансий растворенного вещества. Авторы [171] предполагают, что Мо замедляет процесс коррозии за счет адсорбции, образования соединений Мо или синергического взаимодействия ионов молибдена с другими окисями или оксигидроксидами. Согласно [172] молибден уменьшает, как и никель, плотность тока активного пика на анодной поляризационной кривой. Присутствие молибдена слегка увеличивают Фладе–потенциал и плотность тока в пассивной области. Согласно [42] молибден – важный легирующий элемент в хром– и хромоникелиевых нержавеющих сталях, который увеличивает стойкость их к локальным видам коррозии. Очевидно, это обусловлено некоторыми фактами: обогащение Мо оксидной пленки, наращивание пассивной пленки и стабилизация оксида Cr присутствием  $\text{Mo}^{6+}$ . Однако влияние молибдена на плотности тока нержавеющих сталей в транспассивной области неизвестно, исследования в этой области потенциалов практически отсутствуют.

#### Выводы к главе 4

На основании теоретических и экспериментальных исследований, установлено, что:

- в озонируемой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , по сравнению со сталью 12X18H10T, сталь 08X22H6T менее стойкая, за счет большего содержания хрома и меньшего никеля; сталь 10X17H13M2T менее стойкая, за счет присутствия в ней молибдена. Пассивация сталей, содержащих большее количество хрома и никеля, под действием озона протекает легче;

- присутствие хрома в стали способствует адсорбции, озона на поверхности, образованию защитного слоя и переводу стали в пассивное состояние;
- наличие никеля приводит к ускорению растворения металла при низких потенциалах, снижению скорости коррозии, за счет накопления его на поверхности при потенциалах выше  $0,6\text{ В}$ ;
- коррозионное поведение в озонированных растворах стали 12Х18Н10Т позволяют использовать ее как конструкционную до 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t=20^\circ\text{C}$ , скорости коррозии снижается на порядок по сравнению с аэрируемыми средами. Область перепассивации практически не изменяется для всех сред и аналогична поведению хрома;
- на поляризационной кривой в 40% $\text{H}_2\text{SO}_4$  сохраняется пассивная область с небольшими плотностями токов, что позволяет применять анодную защиту и расширить область применения стали в растворах средних концентраций наиболее опасных с точки зрения коррозии.
- согласно данным ОЖЕ–спектроскопии после суточного пребывания образцов в 30%–ном растворе серной кислоты основным элементом остается железо, но существенно наличие на поверхности элементов серы, вероятно, за счет образования сульфатных соединений с металлами, а также углерода – до глубины 200 нм, что, возможно, происходит за счет растворения карбидов по границам зерен;
- существенным в изменении элементного состава поверхности образца стали в первые сутки растворения нержавеющей стали, за счет введения озона, является наличие хрома в количестве, превышающем почти в два раза по сравнению с основным составом его в металле. Присутствие никеля на поверхности снижается в обоих случаях, но в случае с озоном, в большей степени;
- в 30%÷40%–ных растворах озонируемой серной кислоты через 4–5 суток при коррозии стали 12Х18Н10Т никеля и хрома переходит в раствор меньше, чем в не озонируемой среде. Железа в 30% $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии озона меньше, чем без него, а в 40% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , наоборот, – больше;
- согласно коэффициентам селективного растворения  $Z$  стали 12Х18Н10Т после 100 часового пребывания в 30–40% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хрома выходит в раствор в два раза больше, чем никеля, т.е. на поверхности



стали образуется избыток Ni или комплексных соединений никеля, затрудняющих протекание анодного процесса;

- соотношение компонентов продуктов коррозии  $Fe \div Cr \div Ni$  в растворах серной кислоты одинаково  $1 \div 0,08 \div 0,02$ , как с озоном, так и без него, свидетельствует о равномерной коррозии нержавеющей сталей под действием озона;
- преобладающим фактором коррозионного поведения нержавеющей сталей в озонируемом растворе является быстрый рост оксидных пленок до значительной толщины;
- в озонируемых кислых средах: сталь 12X18H10T с увеличением температуры переходит в разряд нестойких металлов, ее можно использовать как конструкционную только до 30%  $H_2SO_4$  при  $t=20^0\text{ C}$ ; сплав 06XH28МДТ имеет высокую коррозионную стойкость и является пригодным для использования в качестве конструкционного в средах серной кислоты концентраций до 70% и температуры до  $60^0\text{ C}$ ; сплав Хастеллой–В возможно только при температурах до  $20^0\text{ C}$  в узких интервалах концентраций кислоты (20%÷30%); сталь 10X17H13M2T не может быть использована как конструкционная; углеродистая сталь 09Г2С может быть использована как конструкционная на непродолжительный ресурс.

Предложена модель растворения нержавеющей сталей типа «18–10». Сначала под действием озона и водного раствора серной кислоты идет активное растворение железа и никеля и на поверхности накапливается хром в концентрациях, близких к "третьему порогу". Оба компонента переходят в раствор с близкими скоростями. С течением времени хром, образуя плотные оксидные пленки, более толстые, чем в растворах без озона постепенно переходит в соединения с более высокой степенью окисления, хорошо растворимые в среде, и, следовательно, начинает переходить в раствор. Никель может создавать на поверхности комплексные соединения с озоном, поддерживая пассивацию металла и тормозя изменение оксидов хрома.

## Глава 5

### ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА НА КОРРОЗИЮ В УКСУСНОКИСЛОЙ СРЕДЕ И ФОСФАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Уксусную кислоту можно рассматривать как типичный пример сильной органической кислоты. Оптимальная стойкость нержавеющей стали зависит от аэрации раствора. На предприятиях, производящих или потребляющих уксусную кислоту в качестве коррозионно-стойких металлических материалов, наиболее часто употребляют алюминий и нержавеющие стали. Скорость коррозии алюминия зависит от концентрации, но еще в большей мере – от температуры кислоты. Можно признать его достаточно стойким к действию уксусной кислоты любых концентраций в пределах от 1 до 99 вес.% при температурах, не превышающих  $65^{\circ}\text{C}$ , его поведение в озонируемых средах рассмотрено в разделе 3.4.

Длительность службы кислотостойких никельсодержащих сталей в уксусной кислоте зависит от ее температуры, концентрации, степени аэрации, характера перемешивания и других факторов. Для сталей типа Х18Н10Т температура является более важным фактором, чем концентрация кислоты. Хромоникелевые стали вполне пригодны, если концентрация кислоты не превышает 50 вес.%, а температура  $80^{\circ}\text{C}$ . При более высокой температуре и концентрации предпочитают применять хромоникельмолибденовые стали, обладающие высокой стойкостью в горячей уксусной кислоте и ее парах. Содержание в хромоникелевых сталях 2÷4% Мо повышает их общую коррозионную стойкость и устраняет точечную коррозию.

#### 5.1. Влияние озона на коррозию стали 10Х17Н13М2Т в уксусной кислоте

Потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$  стали 10Х17Н13М2Т в 5%-ном растворе уксусной кислоты устанавливается на значении 0,27В, а сталь в этих услови-

ях находится в пассивном состоянии (рис. 5.1). Введение озона повышает  $E_{кор}$ , немного увеличивает плотности катодного и анодного токов, однако скорость коррозии практически не изменяется и остается низкой (табл. 5.1). Коррозионно-электрохимические исследования сварных соединений стали 10X17T13M2T выявили их коррозионную стойкость в озонируемых уксуснокислых средах. Изменение температуры существенных изменений в коррозионно-электрохимическом поведении не выявило, что позволяет использовать ее в качестве конструкционной в озонируемых кислых средах.

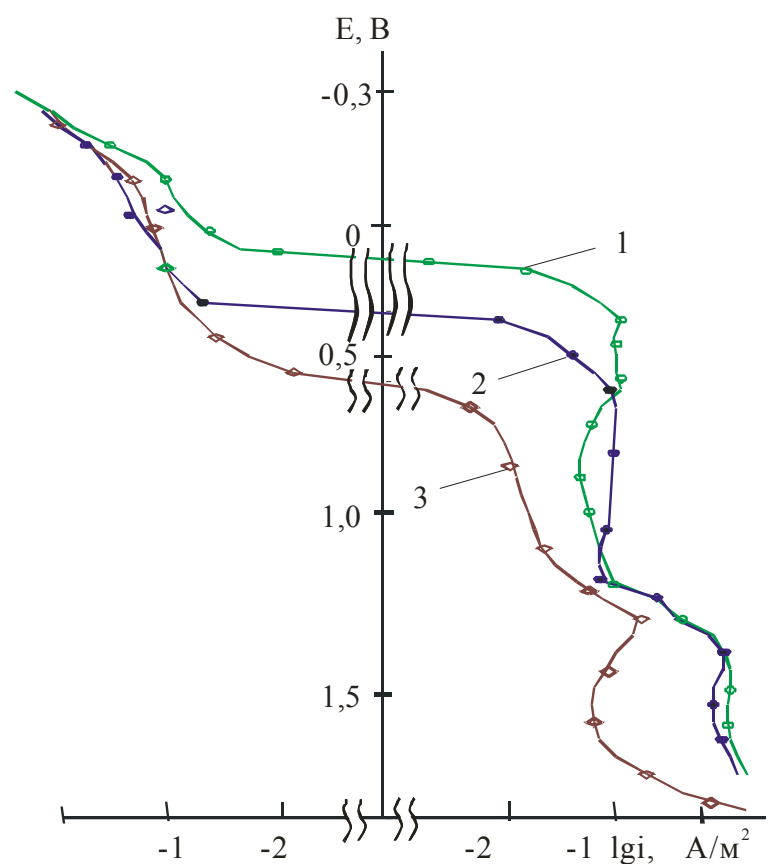


Рис. 5.1. Поляризационные кривые сталей 10X17H13M2T (1,2) и 08X17T (3) при  $t=20^{\circ}\text{C}$  в 5% АсОН: 1– азрированный, 2,3 – озонируемый растворы

Озоновые синтезы N-оксидов проводят в мягких условиях при пониженных температурах в 2%-÷5%-ной уксусной кислоте или в фосфатном буферном растворе при  $pH$  7. Поэтому также были проведены исследования коррозионного поведения некоторых сталей в фосфатном буферном растворе.

Таблица 5.1

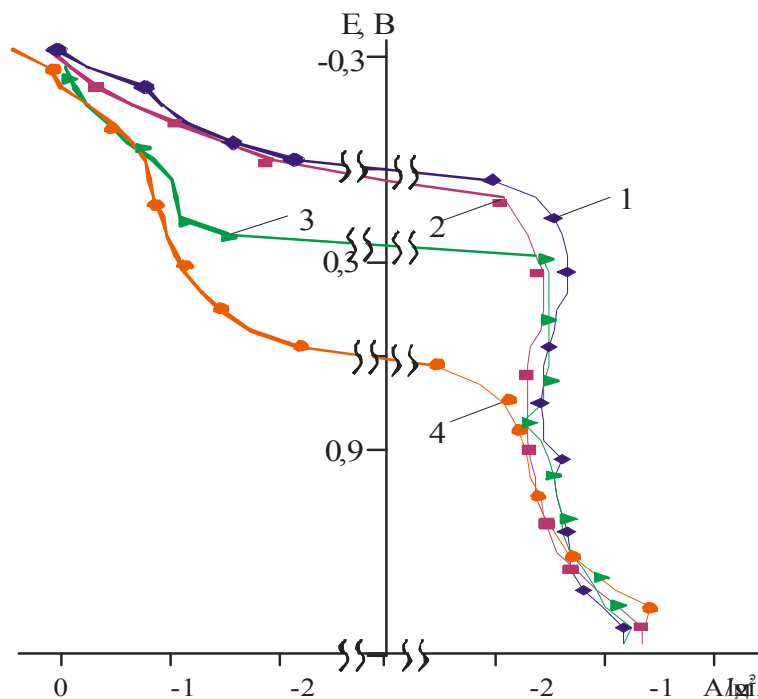
Скорость коррозии сталей  $K_m$  в 5% АсОН при  $t=20^0C$ 

Материал	$K_m, \text{г}/(\text{м}^2\text{ч})$	
	Аэрирование	Озонирование
10X17H13M2T	0,001	0,001
08X17T	0,006 (0,008)*	0,003 (0,012)
Ст 3	1,050	3,600
09Г2С	0,76	3,36

\* в скобках даны скорости коррозии сварных соединений

## 5.2. Влияние озона на коррозию стали 08X17T в уксусной кислоте

Озон в большей степени влияет на электрохимическое поведение стали 08X17T, чем 10X17H13M2T –  $E_{\text{кор}}$  положительнее на 0,2 В, а катодный ток почти на порядок выше. Однако скорость растворения стали 08X17T в аэрированном 5%-ном растворе АсОН низкая и в присутствии озона не увеличивается (табл. 5.1).

Рис. 5.2. Поляризационные кривые стали 08X17T при  $t=20^0C$  в 5% АсОН:

1,3 – сварные соединения; 2,4 – основной металл; 1,2 – аэрируемый;  
3,4 – озонируемый растворы

Имеется тенденция к большей пассивации сталей под действием озона по сравнению с аэрируемыми средами. При поляризации стали 08X17T в 5% АсОН в отличие от стали 10X17Н13М2Т устанавливается менее благородный  $E_{кор}$  и большая плотность анодного тока (рис. 5.2). В фосфатном буфере сталь 08X17T находится в пассивном состоянии с плотностью анодных токов при потенциалах от  $-0,1В$  до  $1,4В$ , не превышающих  $0,08А/м^2$  (рис. 5.3), что соответствует низким скоростям коррозии и применимости данной конструкционной стали в качестве конструкционной.

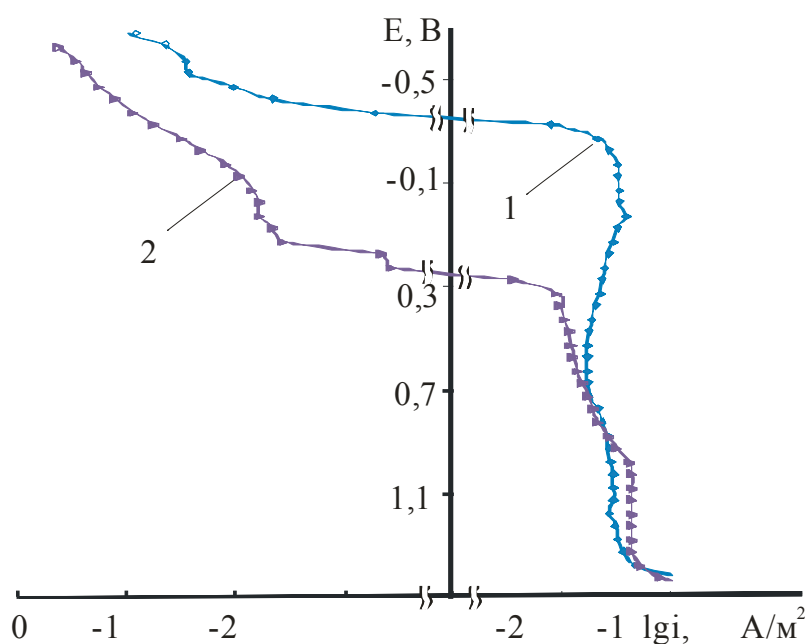


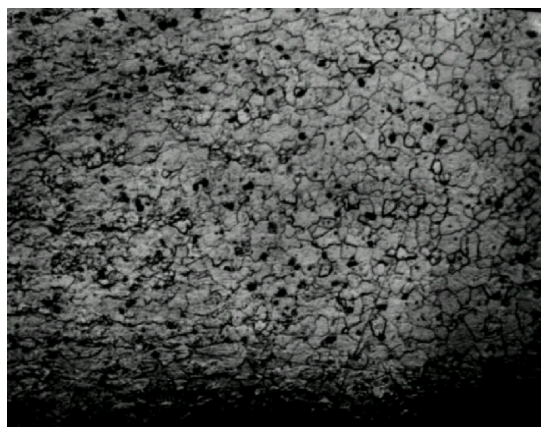
Рис. 5.3. Поляризационные кривые стали 08X17T при  $t=20^0С$  в буферном растворе: 1 –аэрируемый; 2 – озонируемый растворы

Одним из главных недостатков ферритных нержавеющей сталей является их склонность к охрупчиванию и МКК после охлаждения от температур  $1000\div1300^0С$ , что ограничивает возможности их применения в машиностроении для изготовления сварной аппаратуры [54, 173]. Так же как и для аустенитной стали нагрев в процессе сварки создает условия для диффузии углерода и образования карбидов. Коррозия металлов после сварки происходит на участках, примыкающих к шву. Однако интерес к ферритным сталям высок, так как они на  $40\%\div50\%$  дешевле аустенитных.

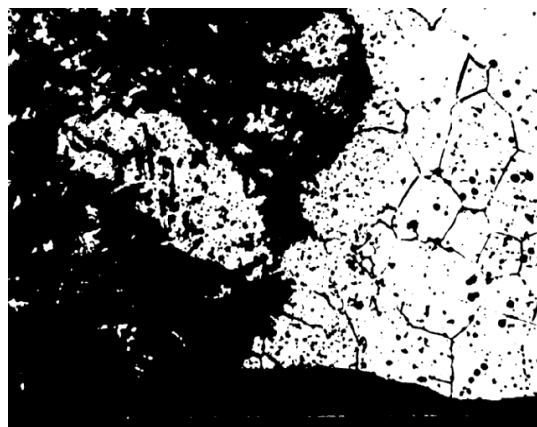
Поляризационные кривые образцов сварных соединений стали 08X17Н в 5%АсОН представлены на рис.5.2. Во всех случаях анодные токи на сварных образцах выше, чем на основном металле,  $E_{кор}$  в не озони-

руемой среде не изменяется, а в озонируемой – разблагораживается. Скорость коррозии сварных образцов в не озонируемой уксусной кислоте также высокая, но металл остается достаточно стойким (табл. 5.1). Для образцов сварных соединений озонирование растворов способствует меньшей деполяризации, по сравнению с основным металлом, но повышает скорость коррозии до  $0,020 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Металлографические исследования сварных соединений стали 08Х17Т показали, что микроструктура металла ферритно–карбидная с зерном 7–8 баллов, вытянутым вдоль проката, структура сварного шва – ферритно–карбидная с ферритными полями зоны термического влияния (рис.5.4). На образце видны характерные участки крупного и рекристаллизованного зерна. Коррозии в основном металле и сварном соединении не обнаружено.



а)



б)

Рис. 5.4. Микроструктура стали 08Х17Т после 100 часов пребывания в озонируемом растворе 5% АсОН: а) основной металл (х200); б) сварной шов (х500)

Поведение сварных образцов незначительно отличается от основного металла, что позволяет использовать сталь 08Х17Т в качестве конструкционной для озонируемых сред слабых уксуснокислых растворов.

### 5.3. Влияние озона на коррозию сталей Ст3 и 09Г2С в уксусной кислоте и фосфатном буферном растворе

Поляризационные кривые стали Ст.3 в фосфатном буферном растворе при  $20^{\circ}\text{C}$  (рис. 5.5) имеют сложный характер. Наблюдаются две области активного растворения с плотностями критического тока при потенциалах  $-0,27\text{В}$  и  $0,17\text{В}$  около  $12\text{А/м}^2$ . При смещении потенциала в положительную сторону до  $1,32\text{В}$  сталь медленно пассивируется, а затем наблюдается резкое увеличение плотности анодных токов, обусловленное, скорее всего, окислением воды до молекулярного кислорода. Введение озона снижает анодные плотности токов в широком интервале потенциалов  $-0,3 \div 1,0\text{ В}$ , потенциал коррозии смещается на  $0,05\text{В}$  положительнее, но Ст.3 находится в пассивном состоянии с плотностью анодного тока  $0,5 \div 0,6\text{А/м}^2$ .

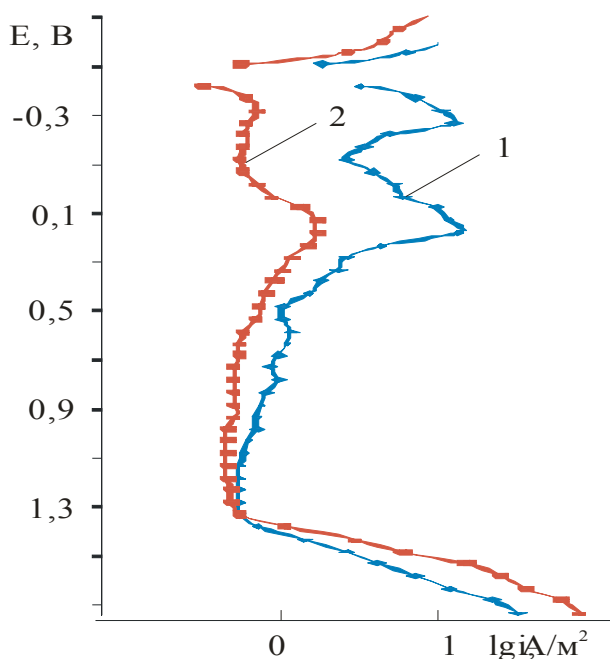


Рис. 5.5. Поляризационные кривые Ст.3 в фосфатном буферном растворе при  $20^{\circ}\text{C}$ : 1 – аэрированный ; 2 – озонируемый растворы

При введении озона в уксуснокислый раствор электрохимическое поведение сталей 09Г2С и Ст.3 не изменяется (рис. 5.6). Анодные токи характеризуются высокой плотностью до  $0,34\text{ А/м}^2$ , отсутствует пассивная область. Согласно гравиметрическим измерениям обе стали являются коррозионно–малостойкими. Но интересно отметить, что озон снижает кор-



розионную стойкость стали 09Г2С, легированной марганцем значительно, чем Ст.3 (табл. 5.1). Марганец, являясь металлом переменной валентности, способен быть как окислителем, так и восстановителем.

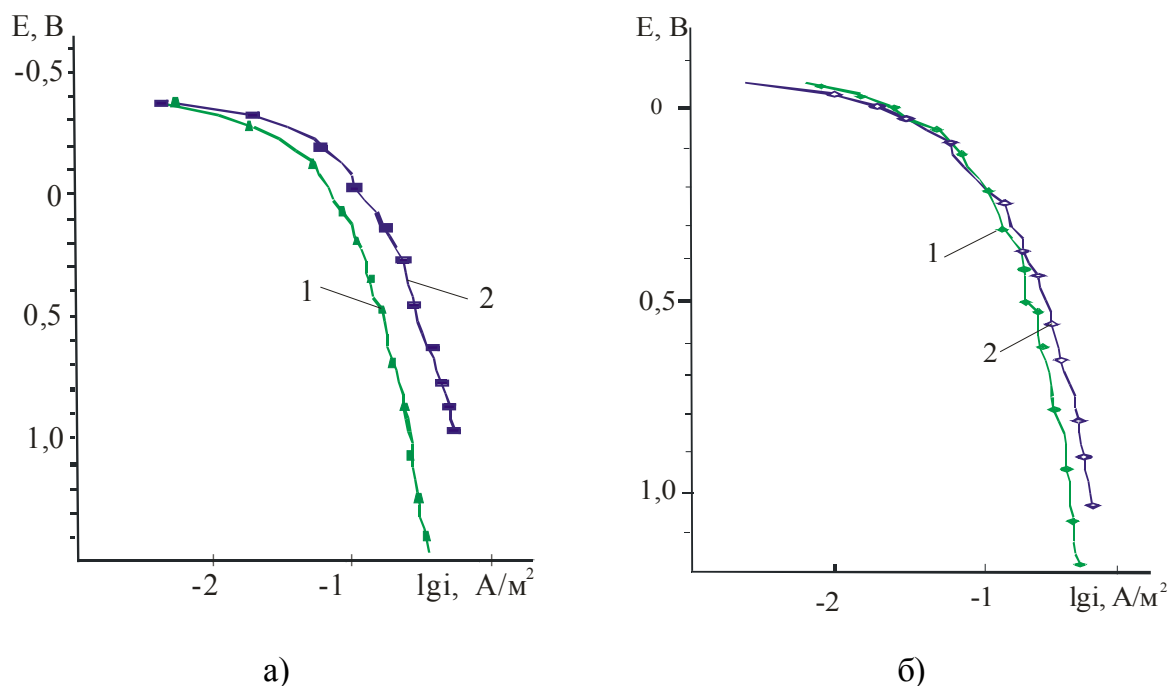
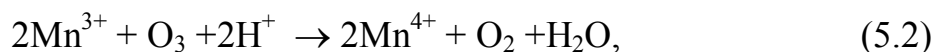
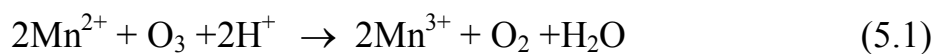


Рис. 5.6. Анодные кривые углеродистых сталей в 5%АсОН при 20<sup>0</sup>С:  
а) Ст.3; б) 09Г2С; 1 – аэрированный ; 2 – озонируемый растворы

Вероятно, что интенсивное растворение 09Г2С насыщает приэлектродный слой ионами марганца и наличие озона приводит к следующим реакциям:



способствующим большему растворению стали 09Г2С, чем Ст 3. С увеличением кислотности среды реакции окисления тормозятся вследствие снижения концентрации гидратированных ионов  $\text{Mn}(\text{OH})^+$ , которые реагируют с озоном с большей скоростью, чем ионы  $\text{Mn}^{2+}$  [174].

Таким образом, присутствие марганца в составе стали 09Г2С ухудшает ее электрохимическое и коррозионное поведение в озонируемой кислой среде по сравнению со Ст.3. Следовательно, коррозионная стойкость углеродистых сталей максимальна у однофазных и однородных материалов, в

этом случае коррозия в кислых растворах протекает преимущественно равномерно.

### **Выводы к главе 5**

На основании полученных результатов установлено, что:

- стали 10X17H13M2T и 08X17T коррозионно–устойчивы во всех исследуемых озонируемых средах – слабых уксусных и фосфатном буферном;
- сварные соединения стали 08X17T в озонируемых растворах менее коррозионно–стойкие, чем основной металл; нержавеющие стали 10X17H13M2T и 08X17T можно использовать для аппаратного оформления в процессах окисления с использованием озона;
- озон снижает коррозионную стойкость стали 09Г2С, легированной марганцем, значительнее, чем Ст.3, за счет доокисления ионов марганца;
- в присутствии озона в слабо концентрированных растворах уксусной кислоты скорость коррозии Ст. 3 и 09Г2С возрастает в 2–3 раза и они являются нестойкими и применять в данных средах не рекомендуется.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен широкий спектр экспериментальных данных о коррозионном поведении металлов Pt, Ni, Cr, Mo, Fe, Ti, Al, Co; сплавов 06ХН28МДТ, Н70М27Ф, ВТ–5, ОТ–4; нержавеющей сталей 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 08Х17Т; углеродистых сталей 09Г2С, Ст.3 в озонируемых растворах серной соляной, уксусной кислот разных концентрации, температур, который может быть использован как справочный материал.

Выявлено защитное действие озона как пассиватора от общей коррозии и локальных видов ее, в частности межкристаллитной. Однако за счет катодного процесса связанного с восстановлением озона через активные формы кислорода с участием водорода или с высоким деполяризующим действием его и переводом в транспассивное состояние, возможна активация анодного процесса с ухудшением коррозионных свойств металла.

Определено, что в растворах коррозионная стойкость нержавеющей сталей и сплавов в присутствии озона с увеличением числа и содержания легирующих добавок снижается, за счет дополнительных активных центров катодного восстановления озона, снижения однородности и сплошности пассивных слоев и разных механизмов восстановления озона. Адсорбция озона и кислорода на поверхности и восстановление их через активные формы являются конкурирующими процессами, в результате чего происходит изменение проводимости формирующихся оксидных слоев и возможно образование "катодной петли". Стали аустенитной структуры более стойкие в озонируемых кислых средах, чем ферритной.

Согласно полученным результатам и данным оже–спектроскопии установлено, что в начальный период процесса коррозии нержавеющей стали идет интенсивное растворение железа и относительное увеличение на поверхности содержания хрома, что приводит к глубокой пассивации в первые сутки. Этот эффект можно использовать при подготовке оборудования из нержавеющей стали к эксплуатации, т.е. запассивированию. Со временем состав пленок заметно меняется, хром и молибден образуют высшие

хорошо растворимые оксиды, а на поверхности увеличивается содержание железа и никеля.

Выявлено, что в озонируемых средах на поверхности металлов резко возрастает содержание углерода "графитной" природы, который в большей степени осаждается на границах зерен и хорошо сцеплен с поверхностью.

Установлено, что процесс озонирования можно использовать как способ защиты ряда нержавеющих сталей, титана и его сплавов от коррозии в кислых средах, а в случае применения дополнительно анодной защиты расширять диапазон концентраций агрессивных сред и используемых конструкционных материалов.

Определено, что для сварных соединений характерно увеличение плотностей анодных токов во всем диапазоне потенциалов и смещению  $E_{кор}$  в отрицательную сторону по сравнению с основным металлом, но согласно гравиметрическим данным не отражается существенно на скорости коррозии. Снижение плотности катодных токов связано с уменьшением активных центров Льюиса, на которых может восстанавливаться кислород из-за образования по границам зерен вторичных фаз, неизбежных при нагреве–охлаждении шва и околошовной зоны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Флорианович Г.М.* О механизме активного растворения железа в кислых растворах / Г. М. Флорианович, Л. А. Соколова, Я. М. Колотыркин // Электрохимия. – 1967. – Т.3, № 9. – С. 1027–1033.
2. *Маршаков А.И.* Влияние кислорода и кислородсодержащих окислителей на скорость активного растворения металлов в кислых средах / А.И. Маршаков, Ю.Н. Михайловский // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 536–543.
3. *Горячкин В.А.* К вопросу о пассивации металлов окислителями / В.А. Горячкин, Г.М. Флорианович, Я.М. Колотыркин // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 218, №3. – С.604–607.
4. *Молодов А.М.* Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии металлов / А.М. Молодов, Г.Н. Маркосьян, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1981. – Т.17. – С.1131–1135.
5. *Молодов А.И.* Механизм саморастворения железа в уксуснокислом растворе / А.И. Молодов, Л. И. Киш, Г.Н. Маркосьян [и др.] // Электрохимия. – 1982. – Т. 18. – С. 1068–1071.
6. *Lorbeer P.* The kinetics of iron dissolution and passivation in solution containing oxygen / P. Lorbeer, W.J.Lorens // Electrochim. Acta. – 1980. – V.25, №4. – P. 375–381.
7. *Молодов А.М.* Закономерности восстановления дикислорода и коррозии железа с кислородной деполяризацией / А.М. Молодов, Г.Н. Маркосьян, С.А. Папроцкий // Электрохимия. – 1991. – Т.27. – С. 1413–1417.
8. *Чемоданов А.Н.* Коррозионно-электрохимическое поведение благородных металлов: платины, иридия, золота / А.Н. Чемоданов, И.М. Джулай // Защита металлов. – 1991. – Т.27. – С. 658–666.
9. *Иофа З.А.* О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах / З.А. Иофа // Защита металлов. – 1980. – Т.16. – С.296–300.

10. *Разыграев В.П.* К механизму коррозии никеля в растворах серной кислоты / В.П. Разыграев, Е.Р. Миролубов, Т.А. Писаренко // Защита металлов. – 1973. – Т.9. – С.48–50.
11. *Махбуба М.А.* О коррозии железа в размешиваемых аэрированных растворах / М.А. Махбуба, З.А. Иофа // Защита металлов. – 1968. – Т.4, № 4. – С. 445.
12. *Михеева Ф.М.* О влиянии перекиси водорода на кинетику растворения железа в сернокислых растворах при катодной поляризации / Ф.М. Михеева, Г. М. Флорианович, В.В. Михалицин // Защита металлов. – 1976. – Т.12, № 4. – С. 369.
13. *Сафонов В.А.* Электрохимический импеданс пассивного железа в сернокислых водноорганических растворах / В.А. Сафонов, У.Ф. Харуяма // Защита металлов. – 2000. – Т.36, №10. – С.1253–1262.
14. *Окнин И.В.* К изучению коррозии железа при катодной поляризации в растворах серной кислоты / И.В. Окнин // Защита металлов. – 1983. – Т.19. – С. 929–932.
15. *Михайловский Ю.Н.* Влияние концентрации электролита на анодное растворение и коррозию железа в присутствии перекиси водорода / Ю.Н. Михайловский, Н.Б. Лукина // Защита металлов. – 1985. – Т. 21. – С. 692–698.
16. *Новаковский В.М.* "Пассивная пленка" – внутреннее звено адсорбционно-электрохимического механизма пассивности / В.М. Новаковский // Защита металлов. – 1994. – Т.30. – №2. – С.117–129.
17. *Решетников С.М.* О перенапряжении водорода при коррозии железа в сернокислых растворах / С.М. Решетников // Защита металлов. – 1978. – Т.14. – С.712–714.
18. *Засульская М.Н.* Влияние кислорода на анодное растворение никеля в подкисленных растворах электролитов / М.Н. Засульская, П.В. Стрекалов, Ю.Н. Михайловский // Защита металлов. – 1984. – Т.20, №4. – С.575–579.
19. *Михайловский Ю.Н.* Зависимость скорости разряда ионов водорода от природы и концентрации окислителей при коррозии металлов в кислых средах / Ю.Н. Михайловский, А.И. Маршаков, В.М. Попова [и др.] // Защита металлов. – 1989. – Т.25, №6. – С.897–904.
20. *Пласкеев А.В.* О роли хрома в процессе пассивации сплавов на основе железа / А.В. Пласкеев, В.М. Княжева // Защита металлов. – 1994. – Т.30, №6. – С.565–569.

21. *Маршаков А.И.* Особенности активного растворения хрома в сернокислых растворах в присутствии кислородсодержащих окислителей и ионов металлов с низким перенапряжением водорода / А.И. Маршаков, А.П. Высоцкий, Ю.Н. Михайловский // *Защита металлов.* – 1988. – Т. 24, № 2. – С. 189–195.
22. *Флорианович Г. М.* // *Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии.* – М.: ВИНТИ, 1978. – Т.6. – С. 136.
23. *Тюрин А.Г.* К термодинамике химической и электрохимической устойчивости железо–хромистых сплавов / А.Г. Тюрин // *Защита металлов.* – 1999. – Т.35, №3. – С.244–249.
24. *Михайловский Ю.Н.* Активация анодного растворения железа и его пассивация в растворах, содержащих перекись водорода / Ю.Н. Михайловский, Н.Б. Лукина // *Защита металлов.* – 1983. – Т.19. – С.864–871.
25. *Михайловский Ю.Н.* Влияние катодных включений на скорость анодного растворения железа в подкисленных растворах / Ю.Н. Михайловский, Л.В. Гайсенко // *Защита металлов.* – 1984. – Т. 20, № 6. – С.876–872.
26. *Флорианович Г. М.* Об участии анионов в элементарных стадиях электрохимической реакции растворения железа в кислых растворах / Г.М. Флорианович, Л. А. Соколова, Я. М. Колотыркин // *Электрохимия.* – 1967. – Т.3, №11. – С.1359–1367.
27. *Колотыркин Я. М.* Аномальные явления при растворении металлов. Итоги науки и техники / Я. М. Колотыркин, Г.М. Флорианович // *Сер. Электрохимия.* – М.: ВИНТИ, 1971. – Т.7. – С.5–65.
28. *Бык М.В.* Об участии гидроксидных ионов в анодном растворении металлов в водных растворах электролитов / М.В. Бык, Д.А. Ткаленко, М.Д. Ткаленко // *Защита металлов.* – 2004. – Т.40, №3. – С. 321–324.
29. *Вишневская Ю.П.* О тафелевских наклонах при анодном растворении железа в сернокислотных растворах // Ю.П. Вишневская, Д.А. Ткаленко, М.В. Бык [и др.] // *Защита металлов.* – 2007. – Т.43, №5. – С.90–92.
30. *Флорианович Г.М.* Влияние концентрации и кислотности сульфатного раствора на анодную пассивацию железохромовых сплавов / Г.М. Флорианович, В.Б. Макеев // *Защита металлов.* – 1998. – Т. 34, №5. – С. 491–496.
31. *Флорианович Г.М.* Пассивация и репассивация металлов как путь предотвращения их коррозионного разрушения / Г.М. Флорианович, И.И. Реформатская // *Защита металлов.* – 2001. – Т.37, №5. – С. 531–536.



32. *Чернова С.П.* Влияние солей дикарбоновых кислот на анодное растворение кобальта в перхлоратных растворах / С.П. Чернова, М.В. Рылкина, С.М. Решетников [и др.] // Защита металлов. – 2000. – Т.36, №5. – С.529–535.
33. *Оше К.Е.* Анодное дефектообразование, нестехиометрия и фазовые превращения в оксидных пленках на никеле в кислом растворе / К.Е. Оше // Электрохимия. – 1995. – Т.31, №3. – С. 307–312.
34. *Sato Y.* Dissolved ozone effect on corrosion of metals in water/ Y. Sato, M. Suzuki, M. Matsudaira // Boshoku Gijutsu. –1982. – V. 31, №5, – P. 319–324.
35. *Фрумкин А.Н.* Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А.Иофа [и др.]. – М.: изд-во Моск. ун-та, 1952. – 319 с.
36. *Крейзер И.В.* Влияние кислорода на растворение меди при катодной поляризации / И.В. Крейзер, И.К. Маршаков, Н.М. Тутукина [и др.] // Защита металлов. –2003. –Т.39, №1. – С.35–39.
37. *Молодов А.И.* Закономерности саморастворения меди в присутствии  $H_2O_2$  / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосян, В.Б. Лосев // Электрохимия. –1982. –Т.18, №9. – С.1186–1193.
38. *Зарцын И.Д.* Кинетика химически сопряженных реакций растворения металла в присутствии окислителя / И.Д. Зарцын, А.Е. Шуругуров, И.К. Маршаков // Защита металлов. – 2000. –Т. 36, №2. – С.164–169.
39. *Михайловский Ю.Н.* Механизм анодного растворения и коррозии железа в кислых электролитах, насыщенных кислородом / Ю.Н. Михайловский, В.М. Попова // Защита металлов. – 1983. – Т.19, №4. – С.526–533.
40. *Михайловский Ю.Н.* Влияние стехиометрических соотношений компонентов, участвующих в реакциях восстановления кислородсодержащих окислителей на потенциал и ток коррозии железа в кислых средах / Ю.Н. Михайловский, А.И. Маршаков, В.М. Попова // Защита металлов. – 1987. –Т.23, №2. – С.195–204.
41. *Тодт Ф.* Коррозия и защита от коррозии / Тодт Ф. – М.: Химия, 1966. – 654 с.
42. *Томашов Н.Д.* Влияние легирования Мо и Ti на коррозионные и механические свойства высокохромистой суперферритной стали / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова, А.Д. Горонкова [и др.] // Защита металлов. – 1986. – Т.22, №4. – С.517–521.
43. *Клинов И.Я.* Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы / Клинов И.Я. – М.: Машиностроение, 1967. – 467 с.

44. *Щербакова Л.Г.* К вопросу о пассивации хрома в кислых электролитах / Л.Г. Щербакова, Н.В. Вязовикина, Л.Н. Ягупольская // Докл. АН СССР. – 1983. – Т.273, № 3. – С. 663.
45. *Малышева Т.В.* О накоплении ионов железа, хрома и никеля в сернокислых растворах при травлении легированных сталей / Т.В. Малышева, А.С. Афанасьев, Н.П. Руденко // Защита металлов. – 1978. – Т.14. – С.469–471.
46. *Акимов А.Г.* Электромодуляционная спектроскопия поверхности хромоникелевых сталей в серной кислоте / А.Г. Акимов, М.Г. Астафьев, И.Л. Розенфельд // Защита металлов. – 1979. – Т.15, №5. – С.557–560.
47. *Флорианович Г.М.* Химический механизм растворения металлов. Основные и альтернативные представления / Г.М. Флорианович // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 9. – С. 1175–1181.
48. *Тюпало Н.Ф.* Жидкостное окисление озоном конденсированных азолов / Н.Ф.Тюпало, В.А. Якоби, А.А. Степанян // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 43, № 1 – С. 53–57.
49. *Файнгольд Л.Л.* Влияние добавок азотной кислоты на коррозию нержавеющей сталей в серной кислоте / Л.Л. Файнгольд, Т.Ю. Шатова // Защита металлов. – 1981. – Т.17. – С. 312–315.
50. *Binkley J.S. Pople J.A., Hehre W.J.* // J. Amer.Chem.Soc. –1980. –V.102. –P.939.
51. *Туфанов Д.Г.* Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов / Туфанов Д.Г. – М.: Металлургия, 1973. – 351 с.
52. *Воробьев Г.Я.* Коррозионная стойкость металлов в агрессивных средах химического производств / Воробьев Г.Я. – М.: Химия, 1975. – 815 с.
53. *Тюрин А.Г.* О влиянии никеля на коррозионно-электрохимическое поведение легированных им сплавов железа / А.Г. Тюрин // Защита металлов. – 2000. – Т.36, № 1. – С.67–74.
54. *Химушин Ф.Ф.* Нержавеющие стали / Химушин Ф.Ф. – М.: Металлургия, 1967. – 780 с.
55. *Позднева А.А.* Пассивность молибдена / А.А. Позднева, Э.И. Антоновская, А.М. Сухотин // Защита металлов. – 1965. – Т.1, №1. – С.20–28.
56. *Ульянин Е.А.* Коррозионно-стойкие сплавы на основе железа и никеля / Е.А. Ульянин, Т.В. Свистунова, Ф.П. Левин – М.: Металлургия, 1986. – 263с.

57. *Горячкин В.А.* О влиянии бихромат- и молибдат-ионов на потенциал пассивации хрома / Горячкин В.А., Флорианович Г.М. // Защита металлов. – 1977. – Т.13, №6. – С.703–705.
58. *Тюпало Н.Ф.* Растворимость озона в серной кислоте / Н.Ф. Тюпало, Н.В. Бернашевский, А.А. Степанян [и др.] // Журнал прикладная химия. – 1979. – № 3. – С.700–702.
59. *Цента Т.Е.* Закономерности растворения сплавов системы никель-молибден в соляной и серной кислотах / Т.Е. Цента, В.М. Княжева, Я.М. Колотыркин [и др.] // Защита металлов. – 1988. – Т.24, №5. – С.740–750.
60. *Пласкеев А.В.* О кристаллохимическом влиянии малых легирующих добавок на процесс растворения коррозионно-стойких сталей в активном состоянии / А.В. Пласкеев, В.М. Княжева, А.М. Колотыркин [и др.] // Защита металлов. – 1981. – Т.17. – С.661–669.
61. *Сидоркина Ю.С., Бекоева Г.П., Зинченко Н.Г. и др.* Коррозионная стойкость высоколегированных сплавов на Fe–Ni-основе марок ХН30МДБ, 03ХН26МДБ, 06ХН28МДТ. // Защита металлов. – 1993. – Т. 29. – С.142–144.
62. *Пласкеев А.В.* Воздействие хрома и молибдена на пассивируемость их тройного сплава на никелевой основе / А.В. Пласкеев, В.М. Княжева, Х.Г. Кучукбаев // Защита металлов. – 1998. – Т.34, № 5. – С.497–502.
63. *Пласкеев А.В.* О роли молибдена в процессах пассивации сплавов / А.В. Пласкеев, В.М. Княжева // Защита металлов. – 1995. – Т.31, № 1. – С.42–46.
64. *Батраков В.В.* Анодное поведение молибдена в сульфатных растворах / В.В. Батраков, И.Х. Горячев, Н.П. Симонова // Защита металлов. – 1993. – Т. 29, №4 – С. 554–559.
65. *Чукаловская Т.В.* О механизме анодного растворения молибдена в водных растворах электролитов / Т.В. Чукаловская, Н.Д. Томашов, В.Д. Манская // Защита металлов. – 1984. – Т.20, №6. – С. 864–871.
66. *Кожевников В.Б.* Рентгеноэлектронное исследование состояние поверхности молибдена, поляризованного в различных областях потенциалов / В.Б. Кожевников, Т.Е. Цента, В.М. Княжева [и др.] // Защита металлов. – 1983. – Т.19. – С.699–706.

67. *Шаповалов Э.Т.* Влияние содержания молибдена на межкристаллитную коррозию сплава ХН40МДБ / Э.Т. Шаповалов, М.Ю. Устименко // Защита металлов. – 1993. – Т.29, №2. – С.231–234.
68. *Ульянин Е.А.* Коррозионно-стойкие стали и сплавы : справочник /Ульянин Е.А. ; 2–е изд.– М.: Металлургия, 1991. – 256 с.
69. *Тарасевич М.Р.* Кинетика сложных электрохимических реакций / Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. – М.: Наука, 1981. – 270 с.
70. *Сухотин А.М.* Пассивность и коррозия металлов / А.М. Сухотин, А.А. Позднева, Э.И. Антоновская / Труды ГИПХ. –Л.: Химия, 1971. – Вып.67. – С.5–12.
71. *Чешко Т.М.* Анодное поведение молибдена в растворах метансульфоновой кислоты / Т.М. Чешко, А.Д. Давыдов, В.Н. Кудрявцев // Электрохимия. – 1998. – Т.34, № 11. – С.1332–1335.
72. *Татарченко Г.О.* Особенности коррозии алюминия в озонируемой уксусной кислоте / Г.О. Татарченко, И.Н. Шаповалова, Н.Ф. Тюпало / Физ.–хим. механика материалов. – 2010. – Спецвыпуск №5.–С.124–125.
73. *Горбачев А.К.* О закономерностях избирательного растворения компонентов высоколегированных сталей в растворах серной кислоты / А.К. Горбачев, К. В. Никифоров // Защита металлов. – 1996. – Т.32, № 5. – С.484–488.
74. *Агладзе Т.Р.* Роль адсорбционных явлений в процессах растворения и пассивации никеля / Т.Р. Агладзе, Л.Э. Джанибахчиева // Защита металлов. – 1991. – Т.27, №4. – С. 561–574.
75. *Kashcheeva, T.P.* Pitting corrosion of equipment for catalytic final purification of effluent with ozone / T.P. Kashcheeva, L.V. Sologub, L.Yu Gadasina // Protection of metals. –1981. №2. – P. 161–162.
76. *Меренди Ю.А.* Исследование поведения нержавеющей сталей в модельных условиях производства насыщенных дикарбоновых кислот деструктивным окислением керогена азотной кислоты / Ю.А. Меренди, Р.Э. Метсик // Защита металлов. – 1983. – Т.19. – С.444–446.
77. *Горбачев А.К.* Влияние восстановителей и катодной поляризации на коррозию высоколегированных сталей в серной кислоте / А.К. Горбачев, В.К. Никифоров, Ф.К. Андриюшенко [и др.] // Защита металлов. – 1987. – Т.23. – С.635–638.

78. *Фишман В.А.* Электрохимическое поведение стали 06ХН28МДТ в серной кислоте / В.А. Фишман, В.Д. Киселев, В.А. Рогова [и др.] // Защита металлов. – 1979. – Т.15. – С.324–326.
79. *Чернова Г.П.* Коррозионное и электрохимическое поведение стали 90Х28МФТАЛ в серной кислоте / Г.П. Чернова, Н.Л. Богдашкина, В.А. Калининченко [и др.] // Защита металлов. – 1982. – Т.18. – С.224–227.
80. *Кузуб В. С.* Влияние температуры и скорости движения 92%-ной серной кислоты на анодное поведение нержавеющей стали / В. С. Кузуб, В.П. Крикун, В. С. Новицкий [и др.] // Защита металлов. – 1985. – Т.21, №4. – С.520–524.
81. *Колотыркин Я.М.* Растворение железа, хрома и их сплавов в серной кислоте по химическому механизму / Я.М. Колотыркин, Г.М. Флорианович // Защита металлов. – 1965. – Т.1. – С. 7–12.
82. *Мач С.* Влияние температуры на локальную коррозию нержавеющей стали / С. Мач, Х. Бёни // Электрохимия. – 2000. – Т.36, № 10. – С. 1268–1274.
83. *Brown E.E.* Effect of flow rates on localized corrosion behaviour of 304 stainless steel in ozonated 0.5 N NaCl / E.E.Brown, H.H. Lu, D.J. Duquette // Corrosion. – 1992. – V.48, №12. – P. 970–975.
84. *Puckorius P.R.* Ozone use in cooling tower systems – current guidelines / P.R. Puckorius // Where it works. Ozone science and engineering. – 1993. – V.15, №1. – P. 81–93.
85. *Strittmatter R.J.* A comprehensive investigation on the application of ozone in cooling water systems – correlation of bench-top, pilot and field application data / R.J. Strittmatter, B. Yang, D.A. Johnson // Ozone science and engineering. – 199. –V.15, №1. – P. 47–79.
86. *Yang B.* Effect of ozone on corrosion of metals in cooling towers / B.Yang, D.A. Johnson, S.H. Shim // Corrosion. – 1993. – V.49, № 6. – P. 499–513.
87. *Wyllie W.E.* The effects of dissolved ozone on the corrosion behavior of stainless steels in artificial seawater / W.E. Wyllie, D.J. Duquette // In Corrosion'97, NACE. March 10–14. – 1997. New Orleans. Paper No. 436, 33 – P.107.
88. *Brown B.E.* The effects of dissolved ozone on the corrosion behavior of nickel, stainless steels, and aluminum-based alloys in artificial seawater / B.E. Brown, J.H. Stevens, D.J. Duquette. [and oth] // In 1977 Tri-service conference on corrosion, November 17–21. Wrightsville. – P.1:35–1:50.

89. *Brown B.E.* A review of the effects of dissolved ozone on the corrosion behavior of metals and materials/ B.E. Brown, D.J. Duquette // In Corrosion'94, NACE. February 28 – March 4. –1994. Baltimore. Paper No. 486. – P. 19.
90. *Lu H.H.* The effect of dissolved ozone on the corrosion behavior of Cu–30Ni and type 304L stainless steel in 0,5 NaCl solutions / H.H. Lu, D.J. Duquette // Corrosion. – 1990. –V.46, №10. – P. 843–852.
91. *Pehkonen A.* The effect of dissolved ozone on the corrosion behavior of some stainless steels: diss. doct. / Pehkonen A. Technology. – 2001. Finland. – 117p.
92. *Videla H.A.* Using ozone to control biofilms / H.A. Videla, M.R. Viera, P.S. Guimard // Materials Performance. –1995. –V.34, № 7. –P. 40–44.
93. *Herbert G.D.* Zero resistance ammetry – its application in preventing the corrosion of stainless steel in cooling waters / G.D. Herbert, O.H. Whillock, S.E. Worthington // Materials Science Forum. –1995. – V.192–194. – P. 469–476.
94. *Andreasson P.* The corrosion properties of stainless steels and titanium in bleach plants / P. Andreasson, L. Troselius. Corrosions institute, Stockholm. – 1995. – 25 p.
95. *Шановалова И.Н.* Квантово–химическая модель активных центров электрохимической коррозии металлов / И.Н. Шановалова, Г.О. Татарченко, И.И. Захаров [и др.] // Физ.–хим. мех. материалов. –2005. –№1. –С. 12–18.
96. *Жук Н.П.* Коррозия и защита металлов. Расчеты / Жук Н.П. – М.: МАШГИЗ, 1957. – 291с.
97. *Litvinova E.I.* Study of the dissolution of steel in ozonized solutions of sulfuric acid / E.I. Litvinova, L.G. Marukhno // Protection of metals. – 1971. № 2. – P. 184–186.
98. *Zhuravlev V.K.* Effect of cerium and silver ions on the electrochemical corrosion behaviour of stainless steel in ozonized solution of nitric acid / V.K. Zhuravlev, M.M. Kurteпов, E.F. Bochareva // Protection of metals. 1974. –№ 3. –P. 274–275.
99. *Тюрин Ю.М.* Кинетика и механизм восстановления полисоев кислорода на платине / Ю.М. Тюрин, Г.Ф. Володин, Т.А. Четырбок // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, №1. –С. 45–49.
100. *Томашов Н.Д.* Озон как катодный деполяризатор в процессах коррозии металлов. / Н.Д. Томашов, А.З Валиулина // Журнал физической химии. – Т. 26, № 3. – 1952. – С. 417 –423.



101. Кузуб В.С. Анодное поведение металлов и сталей в озонируемой серной кислоте / В.С. Кузуб, В.С. Новицкий, Е.А. Величко, Н.Ф. Тюпало // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т.54, № 1. – С. 179–183.
102. Matsudaira M. Dissolved ozone effects on corrosion of metals in water/ M. Matsudaira, M. Suzuki, Y. Sato / Materials Performance. – 1981. – V.20, №11. – P. 55–56.
103. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. – М.: Наука, 1974. – С. 322.
104. Бенько Е.М. Кинетика окисления ионов железа (II) озоном в водных растворах / Е.М. Бенько, М.Н. Бокова, А.Н. Митрофанова и [др] // Журнал физической химии. – 1998. –Т.72, №8. – С.1531–1533.
105. Тюпало Н.Ф. Влияние озона на пассивацию стали 0Х23Н28М3Д3Т в растворах серной кислоты / Н.Ф. Тюпало, Е.А. Величко, С.Г. Алексеев // Журн. прикладной химии. – 1977. – Т. 50, № 9. – С. 2102 – 2104.
106. Татарченко Г.О. Влияние озонирования и некоторых добавок на коррозионно-электрохимическое поведение стали 12Х18Н10Т / Г.О. Татарченко, Б.А. Гру, Н.Ф. Тюпало, В.С. Кузуб // Физико–химическая механика материалов. –1991.– №2. – С.5–8.
107. Татарченко Г.О. Изучение коррозионного поведения нержавеющей сталей в озонируемых сернокислых средах / Г.О. Татарченко, Н.Ф. Тюпало, В.С. Кузуб / Тезисы докл. Всесоюзн. конф. «Озон–91» Москва, 1991. – С.115.
108. Татарченко Г.О. Изучение катодных процессов в озонируемых сернокислых средах / Г.О. Татарченко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2000. – Спец. випуск №1. – С.93–98.
109. Татарченко Г.О. Кинетика электродных реакций окислительно–восстановительных процессов в присутствии озона / Г.О.Татарченко // Вісник Харківського національного університету. –№648. Хімія. – №.12 . – С.39–43.
110. Landolt, D. Transpassivity in Passivity of metals / D. Landolt, R.P. Franken-thaler, J. Kruger // The Electrochemical Society, Princeton. – 1978. –P. 484–504.
111. Cowan, R.L. Intergranular corrosion of iron–nickel–chromium alloys. In Advances in corrosion science and technology / R.L. Cowan, C.S. Tedmon // Plenum Press, New York. – 1973. –V. III. – P. 293–400.



112. *Herbsleb, G.* Der Einfluss von Legierungselementen auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle / G. Herbsleb // VDI-Z. Zeitschrift des vereins Deutscher Ingenieure für Maschinenbau und Metallbearbeitung. – 1981. – V. 123, № 12. – P. 505–511.
113. *Kirchheim R.* The passivity of iron–chromium alloys / R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister [and oth] // Corrosion Science. 1989. – V. 29, № 7. – P. 899–917.
114. Справочник. Коррозия / Под ред. Шрайера Л.Л., сокр. пер. с англ. под ред. Синявского В.С. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
115. *Колотыркин Я.М.* Использование кислорода для защиты конструкционных металлических материалов от коррозии в водных средах / Я.М. Колотыркин, Г.М. Флорианович, А.И. Касперович // Итоги науки. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1981. – Т. 8. – С. 3–45.
116. *Фрейман Л.И.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
117. Анализ поверхности методами Оже– и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Пер. с англ. Д. Бригтса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
118. Атлас оже–спектров химических элементов и их соединений: Депонированная рукопись №6359–И86 / Иванов В.Ш., Брытов И.А., Кораблев В.В. и [др]. – М.: ЦИОНТ ПИК ВИНТИ, 1986. – С 121–125.
119. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов / Скорчеллетти В.В. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.
120. *Шлугер М.А.* Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, В.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – С. 32–65.
121. *Маркосян Г.Н.* Коррозионное поведение наводороживания никеля в растворе серной кислоты / Г.Н. Маркосян, А.П. Пчельников, В.В. Лосев // Защита металлов. – 1997. – Т. 33, № 5. – С. 503–505.
122. *Чан Гуэ Минь* Влияние соотношения воды и диметилформамида в сернокислых растворах на пассивацию железа, никеля и хрома / Гуэ Минь Чан, В.А. Сафонов / Защита металлов. – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 324–330.
123. *Ваграмян А.Т.* Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция / А.Т. Ваграмян, М.А. Жамагорцянц. – М.: Наука, 1969. – 198 с.
124. *Каспарова О.В.* Межкристаллитная коррозия никелевых сплавов (обзор) / О.В. Каспарова // Защита металлов. – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 575–583.

125. *Бахвалов Г.Т.* Коррозия и защита металлов / Г.Т. Бахвалов, А.В. Турковская. – М., 1959. – 310 с.
126. *Агладзе Т.Р.* Природа потенциала свежееобразованной поверхности никеля в водных растворах солей никеля. / Т.Р. Агладзе, Л.Э. Джанибахчиева, Я.М. Колотыркин / Электрохимия. – 1988. – Т.24, Вып.11. – С. 1443–1449.
127. *Козачинский А.Э.* Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в растворах серной кислоты / А.Э. Козачинский, А.П. Пчельников, Я.Б. Скурятник [и др.] // Защита металлов. – 1992. – Т.28, №2. – С.191–195.
128. *Арольд Я.И.* Перенапряжение водорода на низкоиндексных гранях монокристалла никеля в растворах серной кислоты / Я.И. Арольд, Ю.К. Тамм // Электрохимия. – 1989. – Т.25. – С. 418–421.
129. *Колотыркин Я.М.* К вопросу об электрическом поведении металлов в условиях пассивации / Я.М. Колотыркин, В.М. Княжева // Журн. физ. химии. – 1956. – Т. 30. – С. 1990– 1996.
130. *Наумов Г.Б.* Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, В.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Химия, 1971. – 405 с.
131. *Рябин В.Л.* Термодинамические свойства веществ: справочник / Рябин В.Л., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. – М.: Химия, 1977. – 370 с.
132. *Наумов Г.Б.* Справочник термодинамических величин (для геологов) / Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л./ – М.: Атомиздат, 1971. – 239 с.
133. *Хорева Н.А.* Пассивность хрома, диаграмма Е–рН. Электрохимические свойства  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / Н.А. Хорева, А.М. Сухотин // Электрохимия. – 1982. – Т.18, №1. – С.20–25.
134. *Поляков С.Г.* Оценка коррозионной стойкости сварных соединений сплавов титана методом поляризационного сопротивления / С.Г. Поляков, Г.М. Григоренко, Г.Е. Боева [и др.] // Защита металлов. –1993. – Т.29, №1. – С.55–63.
135. *Шлепаков М.Н.* Пассивность хрома. О присутствии Cr(VI) в пассивирующей пленке / М.Н. Шлепаков, А.М. Сухотин, Ю.П. Костиков // Электрохимия. – 1982. – Т.18. – С.1433-1439.
136. *Сухотин А.М.* О границе обратимости пассивации хрома / А.М. Сухотин, М. Н. Шлепаков, В. И. Попов // Электрохимия. – 1985. – Т.21. – С.1673–1675.

137. *Шлепаков М.Н.* Пассивность хрома. Состав оксидной пленки в пассивной и транспассивной области / М.Н. Шлепаков, А.М. Сухотин, Ю.П. Костиков [и др.] // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21. – С. 1449–1453.
138. *Наумов В. П.* О возможной причине появления гистерезиса заполнения хемосорбированного на поверхности платины кислорода / В. П. Наумов, Ю.М. Тюрин, А. Л. Галкин [и др.] // *Электрохимия*. – 1986. – Т. 25, № 11. – С.1502–1507.
139. *Княжева В.М.* О зависимости скорости растворения хрома от потенциала / В.М. Княжева, С.Г. Бабич, М.А. Дембровский // *Защита металлов*. – 1985. – Т.21, №4. – С.515–519.
140. *Емельянова Г.И.* В кн. «Современные проблемы физической химии»/ Емельянова Г.И., Страхов С.В. / Вып. 2. Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акимина. – М.: МГУ, 1968. – С.148.
141. *Вязовикина Н.В.* Влияние температуры на кинетику анодного растворения хрома в кислых сульфатных растворах / Н.В. Вязовикина, В.В. Камышенко, Н.А. Крапивка // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 1039–1045.
142. *Щербаков А.И.* Механизм и кинетика активного и активно–пассивного растворения титана в кислых средах / А.И. Щербаков, Т.Э. Андреева // *Защита металлов*. – 1995. – Т.31, №1. – С. 26–30.
143. *Fischer R.W.* Titan im chemischen Apparatebau / R.W. Fischer und H.van Kann // *Chemie–Ing.–Techn.* –1956.– Jh. 28. –Р. 565.
144. *Татарченко Г.О.* Коррозионно-электрохимическое поведение титана и его сплавов с алюминием в растворах соляной кислоты / Г.О. Татарченко, Ж.Г. Макарова, А.Н. Кузюков // *Физ.–хим. механика материалов*. –2002. – Т.38. – №3. –С.97–100.
145. *Погрелюк І.М.* Корозія титанових сплавів у водних розчинах соляної кислоти / І.М. Погрелюк, О.І. Яськів // *Фізико-хімічна механіка матеріалів* – 1997. – №3. –С.112–115.
146. *Копелиович Д.Х.* Коррозия титана и некоторых его сплавов в азотнокислых растворах с добавкой перекиси водорода / Д.Х. Копелиович, В.И. Ивлев // *Защита металлов*. – 1977. Т.13, №4. –С.439–444.
147. *Копелиович Д.Х.* Коррозия титана и некоторых его сплавов в растворах щавелевой и соляной кислот с добавкой  $\text{H}_2\text{O}_2$ . / Д.Х. Копелиович, В.И. Ивлев. // *Защита металлов*. – 1981. –Т.17, №6. –С.725–727.

148. Пассивность титана в растворах HCl / А.М. Сухотин, С.А. Лыгин, И.А. Сунчугашева [и др] // Защита металлов. –1990 . –Т.26, №1. –С.128–131.
149. Пчельникова Р.И. Кинетика и термодинамика процесса растворения  $TiO_2$  в кислых средах / Р.И. Пчельникова, А.И. Рягузов, И.Т. Горичев // Защита металлов. – 1988. –Т.23, №3. –С.420–425.
150. Томашов Н.Д.// Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники) / Томашов Н.Д./ – М.: ВИНТИ, 1978. –Т.6. –С.53–135
151. Caprani A., Fragret J.P. Priem F.e.a. // Titanium Sci. and Technol. Proc. 5 Int. Conf. Munich. V, 4, Oberursel. –1985. –Р. 2679–2686.
152. Caprani A., Fragret J.P. Pointeau R. // Titanium 80, Sci. and Technol. Proc. 4 Int. Conf. Kjuoto. New York. –1980. –V4. –Р.2587–2593.
153. Чвирук В.П. Поведение пористого титана и каталитически активных электродов на его основе в кислых хлоридных растворах / В.П. Чвирук, О.В. Линючева // Электрохимия. – 2001. Т.37, №5. – С.599–605.
154. Кузюков А.Н. Коррозионная стойкость сварных соединений титана в кислых средах / А.Н. Кузюков, А.Н. Кузюкова, В.А. Левченко // Сварочное производство.–1982. –№12. –С. 31–33.
155. Кузюков А.Н. Влияние железа в цветных металлах на их коррозионную стойкость / А.Н. Кузюков // Вісник СУДУ. –1999.– №4(20. –С.89–91.
156. Рискин И.В. Коррозия и защита катодно–поляризуемого титана в проточном хлоридном растворе, насыщенного хлором / И.В. Рискин, В.Б. Торшин, Я.Б. Скуратник [и др.] // Защита металлов. –1981. –Т.17. – №6. – С.707–713.
157. Справочник химика. Т. 3. – Л.: Химия, 1971. – 1071 с.
158. Металловедение алюминия и его сплавов // Справочное руководство / Под ред. И.Н. Фридлендера. – М.: Металлургия, 1971. – 352с.
159. Синявский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. – М.: Металлургия, 1986. – С 124–140.
160. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии / Сухотин А. М. – Л.: Химия, 1981. –237 с.
161. Михайловский Ю.Н. Генерация гармонических колебаний коррозионно–электрохимическими системами / Ю.Н. Михайловский, А.И. Маршаков // Защита металлов. – 2002. –Т.38. – №1. – С.5–11.

162. *Татарченко Г.О.* Колебания предельного тока в реакциях растворения металлов в озонируемой серной кислоте / Г.О. Татарченко, К.В. Черкас // Физ.-хим. механика материалов. – 2008. – Спецвыпуск № 7. – Т.2. – С.911–915.
163. *Лыгин С. А.* Влияние температуры на пассивное состояние железа в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  / С. А. Лыгин, А. М. Сухотин, М. В. Михалева [и др.] // Защита металлов. – 1988. – Т.24. – С. 107–111.
164. *Питленко В. И.* Нестационарная кинетика окисления пассивного кобальта / В. И. Питленко, Е.А. Шульц, А.М. Сухотин // Защита металлов. – 1985. – Т.21. – С.89–93.
165. *Райчевски Г.* Аномальные явления при активном растворении сплавов кобальт – железо / Г. Райчевски, Ю. Ганчева // Защита металлов. – 1982. – Т.18. – С. 330–335.
166. *Татарченко Г.О.* Влияние озона на катодное и анодное поведение железа и кобальта в озонируемых кислых средах / Г.О. Татарченко, К.В. Черкас // Физ.-хим. механика материалов. – 2004. – Спецвыпуск №4. – Т.1. – С.123–127.
167. Химическая энциклопедия. / Гл. ред. Зефиоров Н.С. – М.: Большая российская энциклопедия, 1999. – Т. 5. – 783 с.
168. *Гуляев А.П.* Металловедение / Гуляев А.П. – М.: Машиностроение, 1967. – 462 с.
169. *Татарченко Г.О.* Влияние озона на электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых средах / Г.О. Татарченко, А.Н. Кузюков // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, №1. – С.106–108.
170. *Сухотин А.М.* Физическая химия пассивирующихся пленок на железе / Сухотин А.М. – Л.: Химия, 1989. – С.41.
171. *Montermor M.F.* The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels / M.F. Montermor, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, Da Cunha Belo M. // Corrosion Science. – 1999. – V.41 №1. – P. 17–34.
172. *Bojinov M.* Influence of molybdenum on the transpassivity of a Fe + 12% Cr alloy in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions / M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff // Journal of Electro-analytical Chemistry. – 1997. – V. 430, №1–2. – P. 169–178.

173. *Сокол И.Я.* Структура и коррозия металлов и сплавов. / Сокол И.Я., Ульянов Е.А., Фельдгандлер Э.Г. [и др.]. –М.: Металлургия, 1989. – 316 с.
174. *Тюпало Н.Ф.* О механизме реакций озона с соединениями металлов переменной валентности / Н.Ф.Тюпало, О.И. Колбасина // Вісник Східноукраїнського державного університету. – Луганськ, 1999. – №4(20). – С.31–35.

Наукове видання

ТАТАРЧЕНКО Галина Олегівна  
ШАПОВАЛОВА Іріна Миколайовна  
ЧЕРКАС Костянтин Володимирович

**КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ  
З ОЗОНО-КИСНЕВОЮ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЄЮ**

Редактор	Г. О. Татарченко
Техн. редактор, коректор	Т. В. Погорєлова
Оригінал-макет	Г. О. Татарченко
	Т. В. Погорєлова

Підписано до друку 05.06.2015.  
Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір типогр. Гарнітура Times.  
Умов. друк. арк. 11,1. Обл.-вид. 7,8.  
Тираж 300 екз. Вид. № 3016. Замов. № . Ціна договірна.

**Видавництво Східноукраїнського національного університету  
імені Володимира Даля**

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.  
Адреса університету: просп. Радянський 59-А  
м. Сєвєродонецьк, 93400, Україна  
e-mail видавництва: [vidavnictvosnu.ua@gmail.com](mailto:vidavnictvosnu.ua@gmail.com).